Correo Argentino Central "B"
FRANQUEO PAGAD
Concesión Nº 1186
TARIFA REDUCID
Concesión Nº 6247

ESTAMOS A SU SERVICIO DESDE HACE 50 AÑOS

SHELL considera que, tan important como la magnitud de sus capitales y la eficienci de su organización, es para una empresa conta con un respaldo humano capaz de darle un "alma" fuerte y pujante en la realización de sus propósito

SHELL cuenta con esos hombres qu respaldan la calidad de sus productos: investiga dores, científicos, técnicos, empresarios, obrero y empleados responsables que contribuyen con s capacidad y experiencia a forjar este mundo d **SHELL** que cumple 50 años al servicio del país



COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA



DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

ENERO-JUNIO 1964 — ENTREGAS I a VI — TOMO CLXXVII

SUMARIO

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1964

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los « ANALES » (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los « Anales », serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

Impreso en Imprenta Coni - Perú 684 - Buenos Aires - República Argentina



ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR : JOSE S. GANDOLFO

TOMO CLXXVII

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1964

DETERMINACION DE MICRO Y SEMIMICROCANTIDADES DE ZIRCONIO

METODO GENERAL SEPARATIVO Y APLICACION DE LA QUERCETINA

Por REINALDO VANOSSI

SUMMARY

A procedure is proposed for the determination of micro and semimicro-quantities of zirconium in samples of any nature, supposing they have not been previously subjected to any artificial fractioning of hafnium.

Basically, for this study the presence of up to 10 mg of any element was generally admitted. Although in some instances the efficiency for substantially larger amounts has been proven. The procedure comprises a series of separative steps, an order to assure the necessary specificity as regards quercetin, the reagent used, and the maximum recovery of the total zirconium of the sample is assured by means of adequate treatments.

The steps are based on separations: 1) by volatilization of some elements by the action of several acids; 2) by precipitation with sodium and ammonium hydroxides; 3) extractions of chlorides,, iodides and thiocyanates by organic solvents; and finally, extraction of the zirconium cupferrate. Simplifications may be introduced if the composition of the sample is known.

The procedure allows the determination of zirconium from 0,015 % upwards when operating on 10 mg of sample; it is possible to approach some units of p.p.m. whenever it is possible to operate on larger quantities of sample.

Existen métodos satisfactorios para la determinación del zirconio ([10]), en muestras que respondan a determinadas composiciones; pero es menos favorable la situación en cuanto al análisis de micro o semimicro-muestras de una composición cualquiera (con la sola limitación de que su contenido en hafnio sea la que corresponde a su asociación natural con el zirconio).

El presente procedimiento comprende una serie de etapas separativas, algunas de las cuales pueden ser suprimidas si se dispone de información (espectrográfica o de otro origen): *a)* eliminación de una serie de elementos por volatilización, mediante la acción de ácidos ([7], [12], [14], [19]); *b)* precipitaciones con hidróxido sódico, y *c)* hidróxido amónico; *d)* extracciones de cloruros ([13]); *e)* yoduros ([15]), y *f)* tiocianatos ([4], [9], [17], [19]). Extracción final del cupferrato de zirconio. Otros métodos separativos pueden ser de ocasional utilidad, aunque no son necesarios dentro del sistema general aquí adoptado: *a)* extracción de los cloruros de menor valencia, de rodio e iridio ([16]); *b)* extracción de fluocomplejos de tantalio ([17]), o de niobio y tantalio ([1], [11]), y *c)* precipitación del yodato de zirconio.

Los tratamientos analíticos procuran adquirir la necesaria especificidad respecto del reactivo —la Quercetina— y garantizar un mínimo de error negativo, debido a inactivación del zirconio por adsorción, deficiente ataque de la muestra (especialmente en los microcomponentes), o a pérdidas de origen mecánico o químico-físico.

La aplicación cuantitativa de la quercetina (3.5.7.3′,4′—pantahidroxiflavona), con mediciones espectrofotométricas, se debe a Grimaldi y White ([6]), mientras que anteriormente fue estudiada como reactivo cualitativo por otros investigadores ([2], [3], [5], [8]). Si bien su grado de especificidad no es excepcional, la sensibilidad es adecuada para los fines que aquí se persiguen (habiendo otros reactivos que la tienen mayor ([10])) y se adapta bien, especialmente para la colorimetría visual, que se aplicará aquí dentro de microcantidades de zirconio.

EXPERIMENTACION

Drogas, reactivos y útiles: Solución de Quercetina (Kodak, técnica, 0,05 %) en etanol (95-96 %).

Soluciones de tiocianiato de amonio, 4,5 y 9 M; de cupferrón, 7-8 %; mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico, 5-6 M para cada uno; y otros, a indicar en el texto. Todos han sido ensayados con los "blancos" y, en particular, el hidróxido sódico y el peróxido empleados contenían 0,0001 y 0,0002 % de zirconio (elemento).

La solución fundamental del zirconio se ha preparado (diariamente) con el título 1 ml/20 μg de zirconio, a partir de otra, con el valor 1 ml/500 μg (en concentración 4 M, en ácido clorhídrico). Se ha empleado cloruro de zirconilo, octohidrato (Johnson y Matthey, Co.) con ca. 2 % de hafnio.

Se ha operado con tubos de cuarzo de 16-18 mm de diám. int., a los que se podrá adaptar tapa de vidrio esmerilado, comprobándose que no ceden zirconio si se los somete a ataque (superficialmente), con solución diluída, caliente, de ácido fluorhídrico. El vidrio tipo borosilicato no responde a esta prueba, aunque sí a un tratamiento con ácido sulfúrico en caliente; por lo tanto su empleo debe ser limitado. Pinza de alambre elástico, con doble rama de sostén.

Otros útiles comunes serán los necesarios para las operaciones habituales de fusión (recipiente de oro y platino, de 12-15 ml de capacidad) y soporte anular para sostén manual. Tubos pipetas para la absorción separativa de fase líquida, de 6-7 mm de diám. int. y 20-25 cm de largo; extremidad con orificio que permita un escurrimiento libre de 7-9 ml/minuto. Para algunas absorciones convendrá que esa extremidad esté doblada en ángulo recto con la rama de pocos mm de extensión. Se observa el curso de las absorciones mediante un espejo.

Para mediciones ocasionales se ha empleado un espectrofotómetro Beckman B. Para la colorimetría visual se tienen en cuenta los detalles habituales ([13]).

Las operaciones se realizan con soplado, a fin de acelerar las evaporaciones en los tubos, con las debidas precauciones para evitar pérdidas. Se emplea siempre la centrifugación para separar sistemas bifasiales líquido-líquido o líquido-sólido (para lo primero es suficiente un aparato manual).

La reacción con la Quercetina: En 10 ml de solución de ácido clorhídrico 0,6-0,7 N, con 2-3 ml de la solución de quercetina, el límite de perceptibilidad es de 0,3-0,4 μg de zirconio (elemento), a luz natural o eléctrica (filamento). Para unos 3 μg se pueden reconocer diferencias de concentración de 0,4 μg de zirconio, y dentro de 20-30 μg, ca. 1,5, lo que da (por interpolación), para cada caso, una aproximación aceptable.

El comportamiento de los demás elementos se ha establecido sometiendo cada ensayo (con y sin zirconio) al mismo tratamiento

que se emplea en el método analítico general, para el extracto de cupferrato; pero, para los elementos volatilizables por ácidos, se los ha ensayado directamente (cloruros o sales alcalinas), a fin de establecer el efecto que resultaría de un defecto en las evaporaciones.

Para el hafnio, siendo el límite de perceptibilidad de 1.2-1.4 μg, la intensidad de coloración para 20 μg es aproximadamente 1/3 de la que corresponde al zirconio.

Los límites de tolerancias para los demás elementos son los siguientes (admitiendo que no llegan a producir color equivalente a 0,5μg de zirconio; o que, en mezcla con éste, no llegan a dar diferencia perceptible):

Hasta 2,5 μg: antimonio (III, IV), estaño (IV), hierro (III), molibdeno, wolframio, niobio (todos de acción negativa); tantalio, flúor, fósforo (fosfato) (de acción negativa). Con límites de 2.5-10 μg: osmio y rutenio (III), germanio y titanio (positivos). Decenas de μg, hasta unos 150: galio, platino, paladio, rodio e iridio (III), oro, escandio y torio (positivos); y bario, plata y cromo (III) (negativos). Desde 150 hasta unos 400 μg: bismuto, telurio (IV, VI), níquel, cobre, cobalto, uranio, vanadio (IV), itrio, lantánidos (no ensayado, promedio), de acción positiva; silicio, aluminio, berilio (negativos). Mayor tolerancia: arsénico (III, V), mercurio (II), selenio (IV, VI), renio (VII), talio (I), indio, cadmio, plomo, zinc, manganeso, calcio, estroncio, magnesio: iones cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, nitrato y elementos alcalinos. El boro (en estado de ácido bórico) con 2 mg (positivo); el azufre (en estado de sulfato sódico o potásico), 3 mg (negativo). Con límites variables actúan los iones oxidantes; y algunos (vanadio (V)), dan derivados que inactivan al zirconio.

Procedimiento analítico

Como el método ha sido ensayado sobre una base general de 10 mg de cada elemento, podrá operarse con mayor peso de muestra, considerando que no intervendrán, después del ataque ácido inicial (sulfúrico y oxidante): hidrógeno, halógenos, oxígeno, nitrógeno, carbono (materia orgánica), ni los elementos volatilizables correspondientes a la primera etapa separativa (e incluido

silicio y boro, volatilizables, si actúa una evaporación con ácido fluorhídrico).

ATAQUE ACIDO INICIAL DE LA MUESTRA (INCLUIDO FUSION)

Si la muestra ha sufrido fusión con bi- o pirosulfato, lixiviar con solución de ácido clorhídrico y pasar al tubo de cuarzo; limpiar la cápsula mediante tratamiento con ácido sulfúrico (y hasta agregando bisulfato); evaporar. En cualquier caso de ataque, agregar décimas de ml de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico (y sulfúrico, si no fue empleado antes), en el orden que convenga, según las características de la muestra; calentar hasta iniciar desprendimiento de vapores de ácidos perclórico-sulfúrico y, de existir cromo, eliminarlo mediante la intervención del ácido clorhídrico, que se repetirá previa reoxidación por calentamiento, en presencia de ácido perclórico (fácil de obtenerla si no llegó a formarse sulfato insoluble). Enfriar algo, agregar gotas de agua y 0,5-1 ml de la mezcla de ácidos clorhídrico-bromhídrico, calentar hasta desprendimiento de ácido sulfúrico y repetir aquella destilación, agregando, si es necesario, más gotas de este ácido para mantener el residuo húmedo. Agregar gotas de agua y ácidos perclórico, nítrico y clorhídrico, y calentar suficiente tiempo para oxidar y disolver todo lo posible y eliminar (con soplado), la mayor parte de los ácidos.

Nota: Aparte de la función de ataque de la presente etapa, será improbable la posibilidad de supresión del tratamiento con los ácidos bromhídrico-clorhídrico, puesto que con ellos se eliminan elementos con límite bajo de tolerancia. En cuanto al ácido sulfúrico, él asegura la mejor destrucción de complejos orgánicos e inorgánicos y la no volatilización de zirconio (p. ej., si hay fluor). Sólo tendría el inconveniente, si existiera bario o estroncio.

Precipitación con hidróxido sódico: Agregar al residuo ácido anterior 2-3 ml de solución de ácido clorhídrico 4 M, hervir, permitiendo que se concentre, diluir con 4-6 ml de agua, hervir. Si persiste muy escaso insoluble (en todo caso, después de separar el que pudiera existir, tratarlo de nuevo con ácido), directamente, agregar al líquido total, paulatinamente, solución de hidróxido

sódico 5 M, hasta un exceso de alcalinidad 0.2-0.3 M. con lo cual se podrá pasar a la coprecipitación.

Si el insoluble es mayor, separarlo, lavar una vez, con poca agua, y calentarlo moderadamente con 2-3 ml de solución de hidróxido 1 M; después diluir hasta que resulte una alcalinidad 0.2-0,3 M y agregar este total a la anterior solución ácida. previa la indicada alcalización.

En general, si después de alcalizar, persiste abundante precipitado, convendrá perfeccionar la operación: separar el insoluble, calentarlo con ácido, diluir hasta 5-10 ml y repetir la alcalización. para unir el todo al líquido inicialmente separado. A menudo es suficiente, salvo exceso de berilio, reacificar el líquido. diluir a mayor volumen y repetir la alcalización.

En cualquier circunstancia se procederá a coprecipitar con el agregado de gotas sucesivas, pausadamente y en continua agitación. de solución de cloruro de cadmio. de concentración 1 ml 2 mg de cadmio, a razón de 2 mg por cada 7-8 ml de líquido; calentar a unos 40°C (o más, si no hay peligro de hidrólisis del berilato) y separar el insoluble. Repetir esta coprecipitación sobre el líquido, con la mitad de cadmio, lo que debe dar líquido bien límpido. En el caso de realizar esta operación con el lixiviado de una fusión con hidróxido, podrá ser necesario, a veces, realizar la segunda mencionada, o una tercera. con las cantidades indicadas de hierro (III). Lavar el precipitado total (mediante agitación y calentamiento a unos 50°C). con 10 ml de solución de hidróxido sódico 0,1-0,2 M y, en todo caso, si el centrifugado no es bien límpido, repetir la coprecipitación con 1-1.5 mg de cadmio. Un segundo lavado sólo sería necesario con altas concentraciones de elementos solubilizables aquí (especialmente fosfato).

Nota. — Como esta etapa elimina la mayor parte de algunos elementos que no sólo son interferentes respecto de la quercetina, sino también que pueden perjudicar en la función de las subsiguientes etapas separativas, la posibilidad de supresión es muy limitada.

Precipitación con hidróxido amónimo: Hervir el precipitado anterior con unos 3 ml de solución de ácido clorhídrico 4 M, diluir hasta 6-8 ml y alcalizar con débil exceso de hidróxido. Si el precipitado aquí formado es abundante, separarlo después de ebulli-

ción y lavarlo. Este líquido alcalino o, en el otro caso, directamente el que produjo poco precipitado, será reacificado; agregarle unos 2 mg de hierro (III) y realcalizar con el hidróxido amónico, calentar y separar. Lavar el precipitado total con unos 10 ml de solución diluida de cloruro amónico ligeramente alcalizada (si no se obtiene limpidez, realizar una coprecipitación con 0,5-1 mg de hierro).

De conocerse le existencia de mucho níquel, magnesio o cobalto, convendría la purificación del precipitado mediante su tratamiento con ácido clorhídrico y repetición de la precipitación con el hidróxido.

Nota. — Si en la etapa del hidróxido sódico se formó escaso precipitado, podrá prescindirse de la presente. Por otra parte, si hay exceso de aluminio o berilio, es aconsejable repetir la precipitación con el hidróxido sódico después de la presente.

Extracción de cloruros con acetato de etilo: Hervir el precipitado de óxidos e hidróxidos con unos 2 ml de solución de ácido clorhídrico 4 M y gotas de ácido nítrico, concentrar, repetir el agregado de algo de ácido clorhídrico y la evaporación. Agregar al residuo unos 4-5 ml de ácido clorhídrico 4 M, calentar algo, enfriar y extraer con unos 2 volúmenes de acetato de etilo. Si una fracción de este extracto, diluido con agua, da fuerte reacción con tiocianato, repetir la extracción; y también en presencia de bromo, para oxidar el posible talio (I).

En el caso particular de que la etapa siguiente fuese sólo necesaria para eliminar el yoduro de indio, ella podrá ser suprimida si en la presente, después de las extracciones mencionadas, se agrega ácido bromhídrico hasta una concentración ca. 2 M y se repite la extracción con el solvente.

Nota. — Teniendo en cuenta que en esta etapa debe separarse hasta un límite máximo de pocas decenas de μg, a hierro, galio, oro y molibdeno, convendrá, si en la fase acuosa existe neto insoluble, separarlo, hervirlo con solución de ácido y repetir la extracción.

Extracción de los yoduros con acetato de etilo. — Diluir la fase acuosa resultante de la anterior extracción hasta ca. un volumen doble; agregar 1-2 gotas de solución de yoduro alcalino 5 M y extraer con unos dos volúmenes de acetato de etilo.

Nota. — Normalmente, después de la aplicación de las etapas anteriores, aquí principalmente interesa la separación, hasta ca. 1 mg. de bismuto y paladio. Habiendo exceso de este último se podrá mejorar la extracción (así como la del platino) empleando en una segunda extracción una mezcla de volúmenes iguales de acetato de etilo y alcohol isoamílico. Respecto de plata, podrá persistir en estado de óxido y halogenuro, los cuales serán extraídos mejor, en forma de yoduro complejo solvatado, con el acetato de etilo, si el sedimento se calienta (desmenuzándolo) con gotas de solución de yoduro diluídas con agua, y después agregar solución de ácido clorhídrico 1-2 M y extraer con acetato de etilo.

Extracción de tiocianatos con acetato de etilo-alcohol isoamílico: Evaporar la fase acuosa y agregar al residuo (o al precipitado de hidróxidos, si no se realizaron las extracciones anteriores) 0,3 - 0,5 ml de ácido sulfúrico conc., continuando el calentamiento hasta eliminación del yodo (si fue empleado), y después oxidar con pocas gotas de ácido nítrico, para terminar con la obtención de un residuo casi libre de exceso de ácido sulfúrico. Agregarle 0,6 a 1,0 ml (según el volumen de aquel residuo casi seco), de solución de ácido sulfúrico 9 M, calentando sólo hasta inicial desprendimiento de vapores del ácido. A unos 15° C distribuir la masa siruposa en forma de película (si es necesario agregar gotas, en volumen aproximadamente medido, del ácido concentrado), uniformar y agregar rápidamente, con fuerte agitación, un volumen tal de solución de tiocianato 4,5 M, que equivalga a un exceso aproximado de 20 % respecto del equivalente ácido presente. La temperatura final podrá ser de poco más de unos 30° C. Extraer con un volumen igual al de la fase acuosa (o no más de 1,2 vol.), de una mezcla de partes iguales de acetato de etilo y alcohol isoamílico. Lavar (sin agitar) dos veces las paredes del tubo con la indicada mezcla. Si en el primer extracto sólo apareció algo de tiocianato de hierro, continuar con su extracción mediante agregado de 1-1,5 vol. de acetato de etilo puro y persistente agitación, a medida que, a intervalos, se agregan gotas de solución de ácido clorhídrico 9 M, hasta no más intensificación del color. En todo caso podrá convenir asegurar más eficiente extracción con el agregado de alternadas gotas de tiocianato 9 M y ácido. Al finalizar conviene extraer la mayor parte del ácido tiociánico, por agregado de

exceso de ácido clorhídrico (hasta 1-2 M) y extracción con dos volúmenes de acetato de etilo.

Si, por otra parte, en la primera extracción apareció neta coloración de tono variado (o si se conociera la presencia de tantalio, cuyo tiocianato es incoloro) agregar a la fase acuosa ca. 1/4 de su volumen de solución de tiocianato amónico 9 M y un volumen tal de solución de ácido clorhídrico 9 M que corresponda a ca. 90 % del tiocianato. Extraer con el solvente mezcla, y después continuar con la eliminación del hierro y del ácido tiociánico.

Evaporar la fase acuosa final hasta cristalización de sales, agregar 0,3 - 0,5 ml de ácido sulfúrico (sin oxidantes) y continuar el calentamiento hasta eliminación de la mayor parte del sulfato amónico.

Notas. — La eliminación adecuada de los elementos interferentes no queda asegurada indefectiblemente mediante las operaciones indicadas debido a la posible absorción de parte de algún insoluble en la fase acuosa; pero, además de esto, en particular, con altas concentraciones iniciales de tantalio, se produce algo de hidrólisis, y para el titanio, también, debido al menor coeficiente de extracción. Por lo demás, la presencia de uranio (a separar en la etapa siguiente) molesta, en cuanto a su incompleta extracción aquí, y dando igualmente color amarillo al solvente orgánico. Se prefiere, entonces, en caso necesario, terminar la purificación del sistema en el extracto de los cupferratos.

Para la posible supresión de esta etapa se tendrá en cuenta que no sólo es indispensable para la separación de niobio, tantalio y titanio, sino también para los restos de otros críticos.

Extracción de cupferratos con acetato de etilo: Agregar al residuo final de sulfatos (o al residuo de la evaporación con ácido sulfúrico del resultado de otra etapa anterior), 0,3 - 0,5 ml de ácido sulfúrico, calentar y uniformar, y agregar 4-5 ml de solución de ácido clorhídrico 2 M; calentar moderadamente, y si persiste un insoluble, separarlo y repetir el tratamiento con unos 2 ml del ácido. Reunir los líquidos con el posible insoluble, y a unos 20° C agregar solución de cupferrón 7-8 % en suficiente exceso, y extraer con un volumen o más de acetato de etilo. Lavar las paredes del tubo y repetir la extracción con ½ a 1 volumen, previo agregado de gotas de la solución de cupferrón.

Reservar la fase acuosa. Lavar el acetato de etilo con 1/1 de su volumen de solución de ácido clorhídrico 1 M y agregado de 1-2 gotas de la solución de cupferrón. Evaporar el solvente hasta residuo casi seco y destruir materia orgánica con ácidos sulfúrico, nítrico y perclórico (gotas de cada uno). Continuar el calentamiento hasta eliminación completa del ácido sulfúrico, insistiendo más en el soplado suave para evitar descomposición del sulfato de zirconio.

Agregar al residuo 1,6 ml de solución de ácido clorhídrico 4 M y hervir suavemente. La solución será límpida e incolora (o no más de un tono amarillo, en caliente, apenas perceptible). Cumplidas las anteriores condiciones de acidez y aspecto, y no interviniendo los factores que se mencionarán, se podrá completar con agua hasta un volumen de 10 ml ($\pm$ 0,05), con lo cual se tendrá una acidez 0,6 - 0,7 N, y se podrá realizar directamente la colorimetría, previo agregado de 2,5 - 3,0 ml de la solución de quercetina (0,05 %); o previo ensayo de volumetría colorimétrica para establecer el volumen de alícuota conveniente; sin perjuicio de que aquélla pueda dar un valor definitivo, puesto que se diferenciará —operando con las debidas precauciones— en no más de pocas unidades por cien, del valor que dará la comparación con tipos.

Comprobaciones: Pueden incidir en el dato obtenido varios factores: *a)* deficiencia en el ataque integral de la muestra, máxime si existen microcomponentes no atacables por el método empleado inicialmente; *b)* predominio en la muestra (alrededor de más de 50 %) de elementos que no pertenecen a las etapas separativas anteriores a la extracción del cupferrato, y de los cuales rodio, escandio y torio, aunque pasan en mínima proporción, pueden actuar con la quercetina; y *c)* incompleta acción de las operaciones separativas, con la posibilidad de que persistan elementos críticos extraíbles en la etapa del cupferrón.

Todo esto indica que será necesario realizar comprobaciones en la fase acuosa después de la primera operación extractiva de cupferratos y también en este mismo extracto, sin perjuicio que, a veces, una sola de ellas sea suficiente.

Lo primero se cumple con la repetición de la evaporación sulfúrica de la fase acuosa y nueva aplicación del cupferrón. Este extracto se unirá al primero, a fin de someter el conjunto a las respectivas operaciones de purificación. Complementariamente será

separado el insoluble que contenga la fase acuosa final de la extracción, para someterlo a fusión alcalina y las correspondientes operaciones subsiguientes, lo que conducirá a un nuevo extracto de cupferratos, que también se unirá a los anteriores, o se tratará independientemente.

La purificación del conjunto de extractos, después de la evaporación con los ácidos, significa la repetición de las etapas del procedimiento general, a partir del residuo sulfúrico de aquéllos, tal como resulta al prepararlo para entrar en la colorimetría. A menudo, y aun no disponiendo de información previa respecto de la composición de la muestra, podrá simplificarse el proceso comprobatorio, sobre la base de lo observado en el curso del análisis.

Así, p. ej., si al hervir el residuo del extracto de cupferratos con la solución de ácido clorhídrico 4 M aparece color amarillo, atribuible a hierro, será suficiente aplicar ahí mismo (a temperatura ambiente) la extracción con acetato de etilo; luego evaporar la fase acuosa, con agregado, al final, de 1-2 gotas de ácidos sulfúrico y nítrico y repetir la colorimetría. Para la presencia de oro (caso posible, si se realizó una fusión con exceso de peróxido), antes de la extracción se oxidaría con bromo; y, para el supuesto de boro, se lo eliminará mediante metanol (o etanol) y poco ácido clorhídrico, con subsiguiente ataque final sulfúrico-nítrico.

Notas. — 1) Alguna información respecto de la cantidad presente de elementos, al entrar en la etapa del tiocianato, puede obtenerse si una fracción de la fase acuosa, después de la extracción de los cloruros o yoduros, se alcaliza con hidróxido amónico, para observar el volumen de precipitado. Después de unir esto a la solución principal, se evaporará, al final, hasta eliminación del sulfato de amonio. Esto mismo podrá ejecutarse al entrar en la etapa del cupferrón. Por otra parte, en el solvente orgánico resultante de las varias etapas extractivas, podrá realizarse el mismo tipo de ensayo, previa agitación de aquél con agua.

2) El ensayo comprobatorio del extracto de cupferratos podrá aplicarse a la solución de la colorimetría en lugar de hacerlo previamente; y esto podrá convenir como garantía final, en los casos en que se consideró remota la necesidad de su ejecución; y, también, en el caso de que en aquella primera colorimetría hubiese aparecido alguna anormalidad en el tono producido por la quece-

tina, o inestabilidad en el color, o turbiedad (aparte de la que puede aparecer por la precipitación de aquélla, debido a exceso o a falta de alcohol, o baja temperatura).

ATAQUE ALCALINO DE LA MUESTRA (FUSION CON HIDROXIDO-PEROXIDO)

Se la ejecuta en crisol de oro, inicialmente con el hidróxido y, si es indispensable, con el agregado mínimo de peróxido (tener en cuenta los pesos de fundentes). Lixiviar el fundido con agua a ebullición, y después continuarla si se empleó peróxido. Limpiar el crisol con solución de ácido clorhídrico caliente y, previa alcalización con hidróxido, agregar el líquido al principal; a continuación, terminar la limpieza por calentamiento con ácido sulfúrico (e incluso podrá convenir algo de bisulfato), disolución en ácido clorhídrico diluído y reserva del líquido para agregarlo al sistema analítico recién después de haber separado bario, etc. (con hidróxido amónico).

Diluir el líquido principal hasta obtener una alcalinidad 0,2 - 0,3 M; y si se empleó peróxido, hervir hasta no más desprendimiento de oxígeno, agregar 1 ml de solución de yodo (yodurada) 0,05 M, continuando la ebullición (esta reducción también convendrá para el posible manganato). A unos 80° C ejecutar la coprecipitación de acuerdo con el procedimiento. Si se empleó exceso de peróxido convendrá agregar al líquido; después de la primera, más solución de yodo, hervir y aplicar la ulterior coprecipitación. Lavar adecuadamente el insoluble.

Someter el precipitado total a destilaciones con ácidos perclórico, clorhídrico y bromhídrico (lo cual, a la vez, coagulará el oro). Al residuo, con un mínimo de ácido perclórico, hervirlo con 2-3 ml de solución de ácido clorhídrico 4 M, diluir y precipitar (con coprecipitación), mediante hidróxido amónico. Atacar el precipitado con agua regia y evaporaciones con ácido clorhídrico, para continuar con las extracciones de cloruros y yoduros. A la fase acuosa resultante agregarle la solución proveniente del lavado sulfúrico final de la cápsula en que se realizó la fusión, evaporar y continuar con las extracciones de tiocianatos y cupferratos, consi-

derando la posible necesidad de realizar las correspondientes comprobaciones finales. Esto incluye una fusión ácida del residuo de la evaporación de la fase acuosa del cupferrón.

OTROS METODOS SEPARATIVOS DE APLICACION RESTRINGIDA

1) La extracción de los cloruros de rodio e iridio, con acetato de etilo previa reducción con cloruro de estaño (II), permite eliminar aún más del 99 % de estos elementos, con pérdida de zirconio no mayor de 0,2 %. La operación se realiza sobre precipitado de hidróxidos (ausencia de sulfato, yoduro y elementos destilables por ácidos) y también previa eliminación de oro, telurio y molibdeno.

2) La precipitación del yodato de zirconio, con coprecipitante mercurlo (I o II), permite la separación de muchos elementos (siendo de particular interés la del uranio), y no da pérdidas de zirconio mayores de 0,2 %. La presencia de limitadas cantidades de peróxido de hidrógeno permite, dentro de determinadas condiciones, la separación de titanio.

3) La extracción (con acetato de etilo) del fluocomplejo de tantalio (ca. 99 %) y una menor fracción de la del niobio, puede ser útil —en todo caso coordinada con la ulterior eliminación de los restos mediante el tiocianato. Por otra parte, la extracción de la mayor parte de ambos fluocomplejos con metilisobutilcetona, tiene el inconveniente de la extracción de hasta ca. 2 % de zirconio.

DATOS COMPLEMENTARIOS RESPECTO DE LAS ETAPAS DEL PROCEDIMIENTO

Pérdidas de zirconio en las operaciones: En la etapa del tiocianato se produce una pérdida de 0,2 % para el zirconio y 0,6-0,7 % para el hafnio, cuando se opera (de acuerdo con el procedimiento), con alta concentración y exceso de tiocianato. En las extracciones subsiguientes, con menor concentración de tiocianato (incluido el caso de algo de exceso de ácido), las pérdidas son de algo menos de 0,2 y 0,4 %, respectivamente.

En las demás etapas separativas las pérdidas para ambos elementos oscilan, para cada una, entre 0.1-0.2 %. Los datos corres-

ponden a ensayos con 1 mg de zirconio. Por otra parte, sometiendo 30 μg de zirconio al procedimiento general, con todas las etapas, se encuentran valores de 28,5 - 29,0 por vía de ataque ácido, y de 0.5 a 1.0 μg menores por vía fusión alcalina. Con 5 μg de zirconio, se obtiene, en general, 3.8 a 4.3.

Etapa del tiocianato. — En ausencia de insoluble, a partir de 10 mg de niobio, persiste en la fase acuosa, después de la primera extracción, según el procedimiento, 1.0 a 1.5 μg de ese elemento: para el tantalio se obtienen valores variables de varias decenas de μg (hidrólisis); y, para titanio, dentro de las centenas de μg. Con alcohol isoamílico en mezcla con acetato de etilo, los rendimientos son mejores para el titanio, respecto de los obtenidos con cada uno independientemente; para niobio o tantalio, son semejantes. Dentro de los posibles compuestos insolubles presentes en el análisis de muestras, tienen apreciable poder coprecipitante de niobio, tantalio, titanio y zirconio, los sultafos de bario y estronio y de las tierras raras y, además, iridio y rodio (aparte de otros sulfatos de elementos que deben separarse previamente: aluminio, hierro, cromo, berilio y galio). Menor efecto tienen los halogenuros de plata, dióxido de silicio y oro elemental. En cualquier caso, si la fase acuosa resultante de la primera serie de extracciones, se somete a evaporación y eliminación de sales de amonio, para reaplicar la acción del tiocianato, se produce una parcial desorción; y esto permitiría perfeccionar la separación de niobio, tantalio y titanio.

En cuanto a wolframio y molibdeno, que son críticos respecto de la quercetina, y también extraíbles como cupferratos (a parte de algunos de los destilables), aquí será obtenida su fácil eliminación complementaria, como también para vanadio y paladio. Escandio, galio, hierro, berilio y uranio, que dan sulfato-complejos, sufren neta disminución en su extracción; y esto mismo es lo que permite una extracción mínima del zirconio, cuyo complejo es de alta estabilidad, frente a la del zirconio-tiocianato (en cambio tratándose del cloruro de zirconilo, en ausencia de sulfato, su coeficiente de extracción es superior al 90 %).

Nota: En base a la alta estabilidad de los complejos zirconio-fluoruro, muy superior a la de los de niobio, tantalio, titanio, etc.,

es posible extraer los tiocianatos de éstos si a una solución con ácido fluorhídrico, se le agrega exceso de ácido bórico y de tiocianato. Los rendimientos son semejantes a los obtenidos con los sulfato-complejos, de modo que el método tiene su utilidad, mientras no se formen fluoruros insolubles, con apreciable poder coprecipitante.

Etapa del cupferrón. — Se ha dado preferencia al acetato de etilo, porque, a más de su alto coeficiente de extracción, permite fácil adquisición de los equilibrios y cómoda absorción debido a su ubicación en la capa superior.

La razón fundamental de la aplicación de esta etapa reside en la separación del zirconio de los lantánidos, itrio, escandio, torio, iridio y rodio (y uranio en la fracción no extraíble por el tiocianato). Sin embargo, otros elementos no suficientemente separados anteriormente, son también extraídos, como es el caso del vanadio, molibdeno, wolframio y titanio; y, en baja proporción, pero aun inconveniente, niobio y tantalio (en parte dispersos en el acetato de etilio e hidrolizados en la fase acuosa). Algunos elementos, que pueden llegar a precipitar con gran exceso de cupferrón, persisten en solución, si esta fase acuosa está saturada de acetato de etilo; y se extraen sólo en ínfima proporción, tales el bismuto, cobre, telurio (IV) y torio. Este último, así como escandio y rodio, cuando están en alta concentración, pasan apenas, pero llegan a dar con la quercetina, reacción equivalente a 1-2 μg de zirconio.

Varias anormalidades podrían producirse si, al entrar en esta etapa, se tiene un ambiente oxidante, tal como resultaría de haber empleado previamente también ácido perclórico con el sulfúrico. Así, el iridio (azul), cromo (VI) y el oro (III), a la vez que se reducen con el cupferrón, pasan en pequeña fraccóin al acetato (parcialmente dispersos). A la inversa, si actuase el ácido bromhídrico, se produciría una pequeña proporción de uranio (IV), exextraíble y que da reacción sensible con la quercetina.

La separación del fósforo (fosfato) en esta operación exige algunas limitaciones en su concentración, lo cual desde ya no sería el caso si ha sido eficiente la operación de precipitación con hidróxido sódico. Así, para algunas centenas de μg de fósforo, unos pocos pasan al acetato de etilo y, parte del resto, persistirá

como fosfato de zirconio en la fase acuosa: p. ej., con 500 μg (y 30 μg de zirconio), aplicando el método del Procedimiento, se obtiene, en la reacción con la quercetina, 24.5 - 26.0 μg, y repitiendo la evaporación de esta solución y también la del primer extracto con nueva aplicación del cupferrón, aparecen 2.5 y 2.0 μg, en conjunto, respectivamente.

Cualquier insoluble en la fase acuosa, después de la extracción del cupferrón, es, potencialmente, causa de retención del zirconio, pero, la acción del ácido clohídrico permite una más o menos completa recuperación. No así para el posible fosfato de zirconio, que exige evaporación sulfúrica, o sino, operar (aun en miligramos), en presencia de ácido florhídrico y exceso de ácido bórico, con el inconveniente de la extracción de fósforo y boro, y la adsorción de zirconio de parte de fluoruros insolubles, lo que exigiría aplicar ulteriores tratamientos.

Comprobaciones

El procedimiento propuesto ha sido experimentado para cada elemento, individualmente, y en mezclas de ellos, así como, paralelamente, con y sin zirconio (desde 1-3 μg hasta 30; y a veces, más, lo que exigió realizar la colorimetría visual en una alícuota de la solución final). También se han analizado productos naturales o industriales (con repetición, después de agregar zirconio). Nolmalmente, el error es negativo y oscila entre 3 y llega hasta 10 %, para muestras complejas y con más de 5 μg, o que exigen las diversas comprobaciones que corresponden a la aplicación completa del Procedimiento. En los duplicados o triplicados de análisis aparece un grado de reproducibilidad de ca. 3 %, referido a los porcentajes antes mencionados. En los casos de aplicar fusiones ácida y alcalina, a veces el error es superior, en pocas unidades por ciento. Errores positivos (o valores, para zirconio, aproximadamente iguales a la cantidad existente) sólo aparecen si no se ha eliminado convenientemente alguna interferencia positiva, especialmente titanio y niobio. Para 2 a 4-5 μg de zirconio en la muestra, el error es del orden del 20 % (excepcionalmente pocas unidades más). El límite de reconocimiento de este elemento se puede acep-

tar como ca. 1.0-1.5 μg, considerando que si bien, en solución pura, es de 0.8-1.0, en los casos de mezclas pueden aparecer algunas décimas de μg que corresponden a restos de alguna interferencia positiva; o, a la inversa, con las negativos. En todos los casos se ha operado con el "blanco" correspondiente.

De entre las muestras complejas analizadas, se exponen las siguientes (los números entre paréntesis, indican miligramos de elemento).

1. Silicio (5); aluminio (3); calcio (2); magnesio (3).
2. Wolframio (3); cromo (3); titanio (2); cerio (3).
3. Niobio (5); bario (3); hierro (2); escandio (3).
4. Tantalio (4); wolframio (1); galio (1); vanadio (1); mezcla de 1 mg de cada uno de los elementos: lantanio, neodimio, gadolinio, erbio.
5. Niobio (0.5); tantalio (0.5); titanio (0.5); mezcla de 2 mg de cada uno de los elementos: samario, disprosio, holmio, tulio, erbio.
6. Bario (2); estroncio (3); titanio (3); molibdeno (1); estaño (2).
7. Uranio (6); iridio (3); rodio (2); estaño (3).
8. Fósforo (2), calcio (5), zinc (4).
9. Fósforo (2); fluor (6); calcio (2); aluminio (3); silicio (2).
10. Arena, con 97.5 % de dióxido de silicio (óxidos de aluminio, hierro, etc.). Se operó con 100 mg, y eliminando la mayor parte del silicio, contenido en zirconio (elemento) 0,20 %.
11. Id. al n° 10. análisis sobre 1.0 ($\pm$ 0.02) mg.
12. Aceite mineral (lubrificante). Se operó sobre 1 g y se eliminó primeramente la mayor parte por calientamiento.

Como ejemplo de la significación que tienen las comprobaciones en el curso de las etapas del Procedimiento, puede mencionarse el análisis n° 6 (por duplicado): Aparición de un insoluble en el ataque ácido inicial y color amarillo en las extracciones con tiocianato-acetato de etilo. Por aplicación de la quercetina al extracto de una primera extracción de cupferratos, se obtuvo 30 y 32 μg de zirconio (con 30, agregados inicialmente); por evaporación de la

fase acuosa y repetición de esta etapa, apareció 1.0 y 0.5 μg. En la repetición de la colorimetría, sobre el residuo sulfúrico de esta solución y aplicación del tiocianato y del cupferrón, se obtuvieron en total 26 y 28 μg (se comprobó titanio en el extracto del tiocianato). Finalmente, por aplicación de la fusión alcalina, al residuo de la fase acuosa del cupferrón, dio 1.0 y 0.5 μg.

En los análisis n^{ros}. 10, 11 y 12, se encontró, dentro del grado de aproximación indicado, el zirconio agregado. En ellos se tienen los casos de posibilidad de operación con cantidades de muestras netamente mayores o menores. Por otra parte, admitiendo el límite de reconocimiento y de determinación de zirconio, de 0.01-0.015 %, para muestras de 10 mg, podrá llegarse hasta unidades de p.p.m., para cantidades de aquéllas, dentro del orden del gramo.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. Bock, R. & Herrmann, M., Z. anorg. u. Allg. Chemie, 224, 238 (1956).
2. Cerrai, E. & Testa, C., Energia Nucleare, 7, 477 (1960).
3. Davydov, A. L. & Develky, U. S., Zadovskaya Lab., 10, 134 (1941).
4. Fischer, W. & Chalybaeus, W., Z. Anorg. Chem., 255, 79 (1947).
5. Golovina, A. P.; Alimarin, I. P. & Stepanov, N. F., Khim. i Khim. Tekhnol. nº 2, 285 (1958).
6. Grimaldi, F. S. & White, Ch. E., Anal. Chem., 25, 1886 (1953).
7. Hoffman, J. I. & Lundell, G. E. F., J. Res. Nat. Bur. Standards, 22, 465 (1939).
8. Kocsis, E. A., Mikrochemie, 25, 13 (1933).
9. Mari, E., Anal. Chim. Acta, 29, 303, 312 (1963).
10. Milner, G. W. C. & Edwards, J. W., Analyst, 85, 86 (1960).
11. Morrison, G. H. & Preiser, H., Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley & Sons (1957),
12. Noyes, A. A. & Bray, W. C., A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, The MacMillan Co, New York (1927).
13. Sandell, E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd. ed., Interscience Publishers Inc. (1959).
14. Vanossi, R., Anales Asoc. Quím. Argentina, 36, 155 (1948).
15. íb., Anales Soc. Científica Argentina, 151, 173 (1951).
16. íb., íb., 153, 64 (1952).
17. íb., Anales Asoc. Quím. Argentina, 42, 59 (1954).
18. íb., íb., 43, 151 (1955).
19. íb., íb., 47, 214 (1959).

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

ESENCIAS DE PLANTAS AROMATICAS DEL PARQUE NACIONAL DE NAHUEL HUAPI Y SUS ALEDAÑOS

III. ACEITES ESENCIALES DE *HAPLOPAPPUS PECTINATUS* PHILIPI Y DE *SENECIO BRACTEOLATUS* HOOKER ET ARNOTT

POR ADOLFO LEANDRO MONTES Y ABRAHAM CYMERMAN

A) ACEITE ESENCIAL DE "HAPLOPAPPUS PECTINATUS" PHILIPI

El *Haplopappus pectinatus* Philipi, es un arbusto ramoso, glabro, densamente hojoso, de 0,5 a 1,0 m de altura. Hojas de contorno oblongo profundamente pinasectas, con raquis y segmentos lineales ,agudos; estos últimos enteros, dentados y pinatipartidos a su vez; raquis de 30-80 mm de largo por 0,5 a 1,0 mm de ancho; segmento de 7-20 mm de largo por 0,5-1,0 mm de ancho. Capítulos radiados solitarios en el extremo de las ramas. Involucro hemisférico de 8-9 mm de altura; brácteas imbricadas, las exteriores ovadas y las interiores ovado-oblongas, agudas. Flores marginales doradas, largamente liguladas; flores del disco tubulosas. Aquenios glabros. Vilano formado por numerosas cerdas blancas.

Son plantas de lugares arenosos del centro y sur de Chile y del norte de la Patagonia Argentina ([1]).

Son plantas arbustivas abundantes en la zona de Los Juncos (Río Negro, al este del lago Nahuel Huapí) mezclados con otras plantas arbustivas, principalmente senecios.

Los ejemplares que conformaron la muestra estudiada fueron recolectados por el Dr. Montes en su viaje a la zona, en enero de 1960. El peso de la muestra (planta en inflorescencia sin raíz ni tronco, seca) era de 1025 g.

Sobre el material molido grueso se hizo un arrastre con vapor de agua, para aislar el aceite esencial.

Se obtuvo de esta manera 6,8 ml de aceite esencial, lo que da un rendimeinto de ml 0,66 por cada 100 gramos de material.



Parte de una planta de *Haplopappus pectinatus* Ph.



El Dr. Montes junto a una planta grande de *Haplopappus pectinatus* Ph., en la península Huemul.

CARACTERISTICAS DEL ACEITE ESENCIAL AISLADO [2]

Apecto: líquido oleoso límpido.
Color: amarillo.
Olor: muy aromático.
Indice de refracción a 22°C: 1.4970.
Desviación polarimétrica: −0,48° (a 20°C).
Indice de éster: 52,4.
Componentes carbonílicos: contiene en alta proporción.
Componentes fenólicos: contiene aproximadamente 2 %.
Absorción en el ultraviolenta (3): máximos a 245, 265, 275, 295 y 315 milimu.
Absorción en infrarrojo (4): véase gráfico y comentario más adelante.

IDENTIFICACION DE LOS COMPONENTES

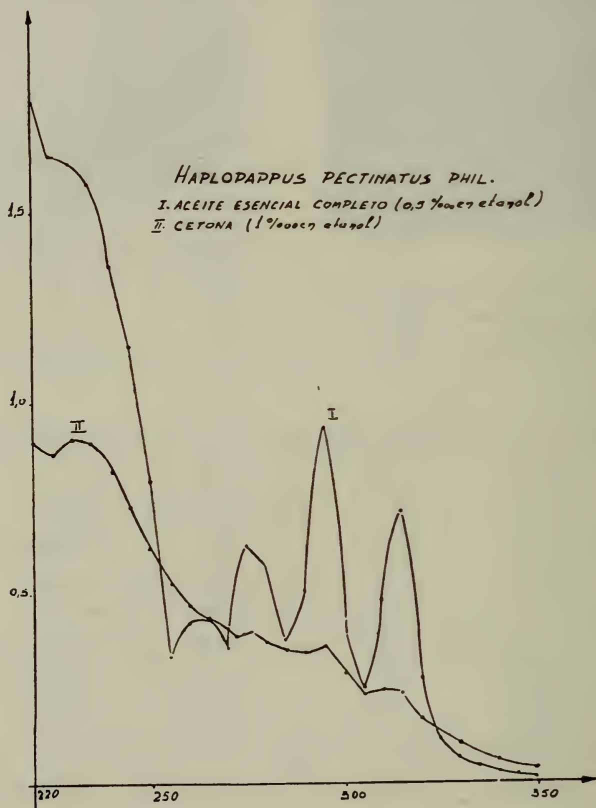
Se aplicaron con el fin de identificar los componentes del aceite esencial, técnicas físicas como: la espectrofotometría en el ultravioleta y en el infrarrojo, la cromatografía gás-líquido (5) y la cromatografía sobre placas recubiertas de ácido silícico (6) y químicas que se irán detallando.

Absorción en el ultravioleta del aceite esencial de «Haplopappus pectinatus», fracciones y derivados

Longitud de onda en milimu	Aceite esencial entero sol. 5°/ₒₒₒ	Aceite esencial sin ács. y fen. sol. 5 °/ₒₒₒ	Aceite esencial sin carbonil. sol. 5 °/ₒₒₒ	Frac. cetónica sol. 5 °/ₒₒₒ	2-4dnFH cetonas 1 °/ₒₒₒ
220	1,796	2,90	—	0,90	0,585
25	1,658	2,85	—	0,87	0,575
30	1,638	2,90	2,90	0,91	0,56
35	1,585	2,88	2,55	0,90	0,53
40	1,367	2,64	1,80	0,82	0,485
45	1,555	2,25	2,20	0,725	0,455
50	0,695	1,42	1,20	0,615	0,445
55	0,332	0,72	0,68	0,525	0,445
60	0.423	0,84	0,87	0,47	0,432
65	0,432	0,88	0,81	0,43	0,406
70	0,351	0,77	0,67	0,40	0,372
74		1,08		0,39	
75	0,623		1,30		0,328
276		1,40		0,397	
80	0,562	1,157	0,95	0,365	0,28
85	0,369	0,84	0,70	0,35	0,235
90	0,501	1,13	1,20	0,34	0,207
95	0,936	1,83	1,50	0,356	0.19
300	0,420	0,88	0,68	0,272	0,18
05	—	0,58	0,53	0,234	0,177
10	0,482	1,06	1,21	0,242	0,18
15	0,710	1,40	1,02	0,237	
20	0,277	0,525	0,40	0,164	0,212
30	0,067	0,17	0,185	0,10	0,275
40	0,028	0,086	—	0,062	0,36
350	0,011	0,046	0,07	0,041	0,445
60					0,515
70					0,555
75					0,56
78					0,557
80					0,553
390					0,525

1) *Espectrofotometría en el ultravioleta:* Se usó un espectrofotómetro Carl Zeiss modelo PMQ II (adquirido para la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales con un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argen-

tina). Se prepararon soluciones del aceite esencial tal cual, libre de ácidos y fenoles, de la fracción cetónico aislada mediante reactivo Girard-T ([7]) y de sus derivados, en etanol libre de aldehidos, obteniendo las curvas de absorción que figuran en los gráficos ad-
ntos y cuyos valores de absorción en función de la longitud de onda se detallan en la tabla de la página anterior.



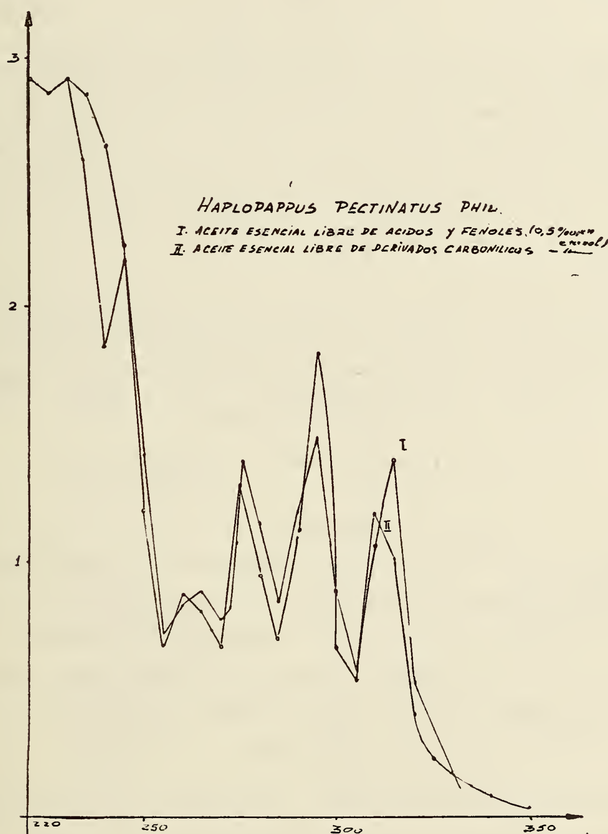
El espectro del aceite esencial entero presenta una inflexión a 230milimu, zona de los dienos y cuatro máximos: suave a 260 milimu, intenso a 275 (zona de trienos y fenoles) fuerte a 295 y a 315 milimu, indica la presencia de dienos, trienos o núcleos bencénico y tetraenos.

El espectro del aceite sin ácidos libres ni fenoles se mantiene sin variaciones (el contenido en fenoles es muy bajo).

También el espectro del aceite libre de componentes carboníli-

cos se mantiene sin mayores variaciones, si no es un ligero corrimiento de los máximos (excepto el de 295 milimu) que podrían estar influidos por la función carbonilo.

En cuanto a las cetonas aisladas mediante el reactivo Girard-T presentan inflexión a 230, 275, 295 y 315 milimu (poco intensas) ; parecería una mezcla de componentes de distintos tipos.



El espectro de la 2-4-dinitrofenilhidrazona de las cetonas correspondería a una mezcla de cetonas terpénicas de distintos tipos [3].

2) *Espectrofotometría en el infrarrojo.* Se usó un aparato Perkin Elmer (modelo Infracord) de la firma Alba S.A.

El espectro del aceite esencial entero presenta las siguientes bandas de absorción netas (véase gráfico adjunto):

a 3450 cm^{-1}: de componentes con función —OH;

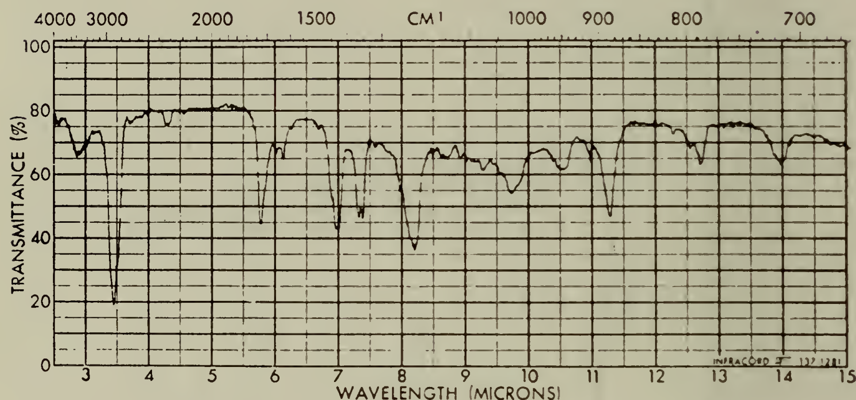
a 1730 cm^{-1}: de componentes con función —CO—;

a 1664 cm^{-1}: de componentes con agrupación $—C=C—$; o núcleo bencénico;

a 2900 cm^{-1}: de agrupación $—CH_3$;

a 1435 cm^{-1}: de $—CH_3$, ó $=CH_2$, ó $>CH_2$;

a 1250 cm^{-1}:
a 1350 cm^{-1}: de agrupación $—CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$



Absorción en infrarrojo del aceite esencial de *Haplopappus pectinatus* Philipi

Mediante los espectros obtenidos en el infrarrojo de las fracciones separadas del aceite esencial mediante el cromatografía gaseosa, repetidas, recogidas en trampas enfriadas con hielo seco y acetona ([9]) se confirmaron el alfa Pineno y el Limoneno.

El espectro de la primera fracción de la cromatografía gaseosa (antes de la salida del alfa Pineno) indica que se trata de un compuesto con función ácido y carbonílico.

3) *Cromatografía gas-líquido.* Se usaron dos cromatógrafos o fractómetros Perkin Elmer modelo 154-C, uno de la firma Alba (en él se hicieron los cromatogramas con columnas de "saib") y el otro de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (en él se hicieron cromatogramas con columnas de polisuccinato de dietilenoglicol) adquirido para esta Institución mediante un subsidio otorgado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina.

Se obtuvieron cromatogramas empleando como fases fijas: diacetatohexaisobutirato de sacarosa ("SAIB") al 10 % sobre tierra

de infusorios lavada, en columna de 2 m × ¼″ y polisuccinato de dietileno glicol (columna "P" de Perkin Elmer) sobre chromosorb en columna de 1 m× ¼″. Se empleó como gas vector nitrógeno puro y seco. Se aplicaron distintas temperaturas y flujos para lograr una mayor visualización de componentes y de su temperatura de destilación.

Con SAIB se trabajó a 129°C y presión de 3,5 psi obteniendo un cromatograma en el que se distinguieron nueve componentes; muy netos los que se aislaron y comprobaron por espectrofotometría en el infrarrojo como alfa Pineno y Limoneno. A 200°C y presión de 3,5 psi se obtuvo un cromatograma con 12 componentes y a 200°C y presión de 7 psi un cromatograma con 15 componentes, el último, importante, lejano (tiempo de retención 22 minutos) lo que indica alta temperatura de ebullición.

Cromatograma técnica gas-líquido; columna « P » de 1m ×1/4″ a 126°C y 4 psi de N (flujo 23,7 ml/min). Aceite esencial de « Haplopappus pectinatus » entero

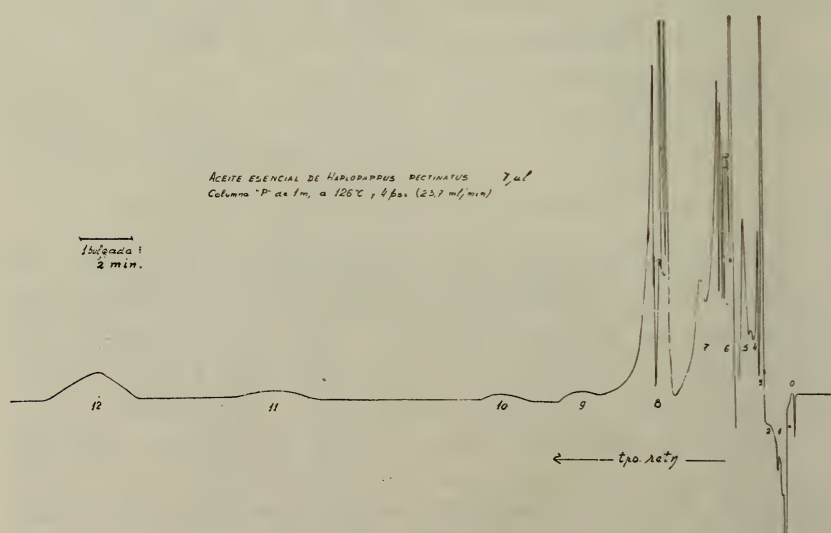
Pico	Tamaño	Tiempo de retención	Componente
1:	muy pequeño	0,3 minutos	
2.	muy pequeño	0,6 »	
3.	grande	0,9 »	
4.	muy pequeño	1,3 »	
5.	mediano	1,6 »	alfa Pineno
6.	muy grande	2,2 »	Limoneno
7·	pequeño-mediano	3,2 »	Felandreno
8.	muy grande	4,6 »	
9.	pequeño	7,7 »	
10.	pequeño	10,9 »	Linalol
11.	pequeño	20,0 »	
12.	mediano	25,9 »	

Como puede apreciarse en el cromatograma transcripto y del cual también se acompaña la copia se han registrado 12 componentes, algunos en pequeña proporción. Faltarían los componentes más pesados no registrables a 126°C. Trabajando a mayor temperatura se obtuvo otro cromatograma con 14 componentes, que se transcribe. En estas condiciones se repitió la operación para efectuar reacciones para identificar componentes carbonílicos y alcoles por burbujeo en solución hidroalcólica de sulfato de 2-4-dini-

trofenilhidrazina para los primeros y solución bencénica de cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo los últimos.

Cromatograma técnica gas-líquido, columna « P » de 1 m×1/4″, a 150° C 4 psi de N (flujo 21,6 ml min) del aceite esencial entero de « Haplopappus « pectinatus Philipi (10 microlitros)

Pico	Tamaño	Tipo retención	Componente
1.	grande	0,6 minutos	Carbonílico
2.	pequeño	1,0 »	alfa Pineno
3.	muy grande	1,3 »	Limoneno
4.	muy pequeño	2,1 »	
5.	muy grande	2,5 »	Carbonílico
6.	mediano	4,0 »	Carbonílico. Fencona ?
7.	muy pequeño	5,0 »	Linalol
8.	mediano	5,7 »	Carbonílico : Tuyona ?
9.	mediano	8,2 »	
10.	mediano	9,8 »	Carbonílico
11.	grande	11,2 »	Alcohólico
12.	pequeño	13,2 »	
13.	mediano	16,0 »	
14.	mediano	19,8 »	Carbonílico. Aldehida hidrocinámico ?



4) *Cromatografía en placas:* Se emplearon placas de vidrio recubiertas con ácido silícico empastado con almidón, en espesor de 0,5 mm, activadas al vacío durante una hora.

La técnica fue aplicada a la fracción del aceite esencial soluble en solución de HOK al 0,5 %. Se reveló el cromatograma con solución neutra de p-nitroanilina diazotada ([10]).

Como disolvente para el desarrollo (técnica ascendente) se usó una mezcla de éter de petróleo y acetato de etilo en la proporción 7 : 3.

Se obtuvieron cinco manchas con los siguientes R_f con respecto al timol tomado como unidad:

1.	mancha	pardo amarillenta	0,94	En iguales condiciones dan :	
2.	»	rosada	0,47	el timol	1,0
3.	»	rosa amarillenta	0,40	el fenol	0,80
4.	»	amarillenta	0,18	m-cresol	0,85
5.	»	verdosa	0,05	eugenol	0,85

Se deduce la presencia de un componente fenólico tipo monofenol y otros de función mixta o difenoles, correspondiendo al primero el R_f de 0,94 en respecto al timol; de acuerdo a nuestra experiencia podría tratarse de un xilenol.

5) *Determinaciones químicas.* a) Componentes carbonílicos: Fueron separados del aceite esencial, según ya se ha indicado, mediante el reactivo Girard-T.

De la mezcla de hidrazonas hidrosolubles obtenidas mediante este reactivo se separaron las cetonas por tratamiento con ácido mineral y éter.

Las hidrazonas correspondientes a los aldehidos fueron tratadas con yoduro mercúrico, obteniéndose un precipitado con punto de fusión a 153°C, lo que indica se trata de mezcla de aldehido bencénico y terpénico o alifático o bien de un aldehido bencénico con cadena lateral saturada. La presencia de furfural, que da un derivado con punto de fusión algo superior fue desechada, ya que la reacción del componente eluido en la cromatografía gaseosa a 150°C (columna "P" cuyo pico podía corresponder a ese compuesto), fue negativa con el acetato de anilina, obteniéndose solamente una coloración amarilla, como la dan carbonílicos alifáticos y algunos de otra estructura.

La fracción cetónica, separada según se ha explicado, dio una 2-4-dinitrofenilhidrazona de color rojo con punto de fusión 127°C, que hidrolizada en medio ácido y tratada con clorhidrato de semicarbazida dio una semicarbazona con punto de fusión 140°C. Ambos datos son aproximadamente los de los derivados de la alfa-Ionona (120-133°C y 142-142°C respectivamente). Pero, en la cromatografía gaseosa aparecen varios componentes carbonílicos, cuyos tiempos de retención (columna "P" a 150°C) corresponden a fencona, tuyona y otros carbonílicos y no exactamente el de alfa-Ionona, aunque sí uno muy próximo que corresponde mejor con el aldehido hidrocinámico.

Para la fencona la 2-4-dinitrofenilhidrazona tiene punto de fusión a 140°C y dos semicarbazonas con puntos de fusión 172-173°C y 182-183°C. ([11])

Para la tuyona hay dos 2-4-d-n-f-hidrazonas con fusión a 106°C-107°C y 114°C-115°C y la semicarzazona tiene punto de fusión 186°-188°C. ([12]).

La mezcla de estas cetonas podría dar la de derivados con los puntos de fusión anotados.

Por burbujeo de componentes separados por cromatografía gaseosa (columna "P" a 150°C transcripta) en solución hidroalcohólica de sulfato de 2-4-dinitrofenilhidrazina se obtuvieron derivados con los siguientes puntos de fusión:

Del pico nº 1 :	derivado	parduzco con punto fusión........	98°C
» » » 5 :	»	pardo rojizo » »	162°C
» » » 6 :	»	rojo anar. abundante con punto fusión	142°C
» » » 8 :	»	rojo con punto fusión.............	106°C
» » » 10 :	»	rojo anar. con punto fusión........	160°C
» » » 13 :	»	amarillo con punto fusión..........	142°C
» » » 14 :	»	anaranjado con punto fusión.......	140°-150°C

Por la ubicación de los picos correspondientes en el cromatograma (comparado con la de componentes puros cromatografiados en iguales condiciones) podrían ser:

el del pico nº 1: el aldehibo n C_5 (valeriánico) al que también corresponde el pto. de fusión de la 2-4-d-n-f-hidrazona

el del pico n° 6: a lafencona (es muy próximo el pto. de fusión de la 2-4 d-n-f-h obtenida)

el del pico n° 8: la tuyona (corresponde el pto. de fusión de la 2-4-d-nitrofenilhidrazona)

El componente carbonílico correspondiente al pico n° 15 tiene que ser, por su tiempo de retención: alifático o terpénico saturado (o con doble ciclo) ya que los bencénicos tienen mayor tiempo de retención en iguales condiciones (otro tanto para terpénicos saturados).

Los componentes carbonílicos correspondientes a los picos 10, 13 y 14 pueden ser de cualquier tipo, en cuanto al tiempo de retención se refiere; no así por los puntos de fusión de las 2-4-dinitrofenilhidrazonas obtenidas, menores que los correspondientes a carbonílicos bencénicos y mayores que los alifáticos que podrían tener esos tiempos de retención.

El componente correspondiente al pico n° 14 por su tiempo de retención y olor, así como por el punto de fusión de la 2-4-di-nitrofenilhidrazona coincide con el aldehido hidrocinámico (también coincidiría el del derivado mercúrico del compuesto obtenido con reactivo Girard-T). (2-4-dinitro-fenilhidrazona del aldehido hidrocinámico: 149°C).

El componente correspondiente al pico n° 5 da una 2--4-d-n-f-hidrazona que correspondería a la ciclohexanona, pero el tiempo de retención es algo mayor y se aproxima más al de la metilheptenona y al de la metil-hexil-cetona (no coinciden los puntos de funsión del derivado obtenido que para estas cetonas es de 79°C y 60°C respectivamente).

En lo que al componente correspondiente al pico 10 se refiere, dado el punto de fusión de su 2-4-d-n-f-hidrazona (160°C) y su ubicación entre los picos correspondientes al benzaldehido y al metilbenzaldehido, primeros de la serie bencénica y siendo el de la acetona mayor, no puede ser bencénico; también se excluye la posibilidad de que sea alifático por el punto de fusión del derivado mencionado; tiene que ser terpénico no saturado por su ubicación.

El componente correspondiente al pico n° 13 se deduce que también debe ser un carbonílico terpénico no saturado; pero tampoco pudo ser identificado.

b) Esteres: Por saponificación sobre g 0,3462 del aceite esencial se determinó su índice de éster, que resultó 52.4. Eliminados los ácidos y el etanol, se trató de identificar sus componentes alcohólicos en el aceite residual, por reacción con cloruro de 3-5-dinirobenzoilo ([13]). Se obtuvo un derivado con punto de fusión 94°C.

Pero en la cromatografía gas-líquido (a 150°C y columna "P") se ubicó el alcohol principal en el pico n° 11, con un tiempo de retención que podría corresponder al terpineol o al alcohol tuyílico, Haciendo burbujear el componente en solución bencénica de cloruro de 3-5-dinitro-benzoílo se obtuvo un derivado que, recristalizado, dio punto de fusión 125°C, lo que descartaría la posibilidad de que se trate de ninguno de esos dos alcoholes mencionados.

Aquel derivado correspondería al del dihidrocarveol (el de éste funde a 122°C), de estructura similar al beta-Terpineol ([14]). lo que nos permite deducir que su tiempo de retención sería también similar en una cromatografía gaseosa.

Dado que el punto de fusión del 3-5-dinitrobenzoato obtenido directamente fue de 94°C, es muy probable que corresponda a una mezcla de alcoholes, de por lo menos dos. Por otra parte, en la cromatografía gas-líquido se obtiene un pico correspondiente al linalol, cuyo 3-5-dinitrobenzoato funde a 89°C.

c) Hidrocarburos: Según se explicó al tratar la aplicación de la cromatografía gas-líquido y la espectrofotometría en el infrarrojo de las fracciones separadas con la primera técnica. fueron identificados en este aceite esencial: alfa Pineno y Limoneno (véase cromatograma transcripto).

d) Otros componentes: En el aceite esencial proveniente de la saponificación se pudo detectar otro componente de olor aromático, del que se obtuvo un picrato ([15]) con punto de fusión 54°C, que podría ser responsable de los máximos de absorción en el ultravioleta.

En la cromatografía gas-líquido, empleando columna de "saib" a 200°C, se reveló la presencia de un componente importante al final del cromatograma. con un tiempo de retención de 22 minutos, lo que correspondería a un componente sesquiterpénico o bencénico complejo; podría tratarse del mismo componente cuyo picrato fue obtenido.

RESUMEN

De la aplicación de las distintas técnicas físicas y químicas detalladas se deduce la presencia, en el aceite esencial de *Haplopappus pectinatus*, de no menos de quince componentes, entre los que se encuentran:

Hidrocarburos terpénicos:

Alfa Pineno
Limoneno

Componentes carbonílicos:

Siete en total; cuatro se identifican con:
Fencona
Tuyona
Aldehido nC_5 (valeriánico)
Aldehido hidrocinámico
Los otros tres son posiblemente terpénicos.

Esteres y alcoholes:

Los ácidos no fueron identificados
Los alcoholes son: linalol (en pequeña proporción) y otro terpénico (dihidrocarveol?).

Componentes fenólicos:

Uno monofenólico (posiblemente un xilenol) y cuatro difenólicos o de función mixta.

Otros componentes:

Un componente bencénico complejo de alta temperatura de ebullición.

CONCLUSIONES

El *Haplopappus pectinatus* Philipi da un buen rendimiento (ml 0,66 por 100 gramos de material seco) de un aceite esencial gratamente aromático, del que se han determinado las características físicas y químicas y estudiado la composición mediante la aplicación de técnicas modernas de análisis, lo cual ha permitido,

pese a lo reducido de la muestra (ml 6,8) identificar los componentes que figuran en el resumen precedente y constatar la presencia de otros, obteniendo algunos derivados para su caracterización.

B) ACEITE ESENCIAL DE "SENECIO BRACTEOLATUS" HOOKER ET ARNOTT

El Senecio *bracteolatus* Hooker et Arnott es un arbusto de 0,40 a 1,0 m de altura, densamente ramoso desde la base; con ramitas ascendentes, costadas, glabras o ligeramente arañentas, cubier-



Fotografía de parte de una mata de *Senecio bracteolatus* Hook et Arnott, sin la raíz

tas de hojas hasta la inflorescencia. Hojas alternas (entrenudos de 5 a 15 mm de largo), llevando, incluso las superiores, ramitas axilares cortas, lineales, crasas, agudas en el ápice y algo atenuadas en la base, enteras, de 20-45 mm de longitud, por 1,0 a 1,5 mm de anchura, glabras en ambas caras. Capítulos discoideos, dispuestos en corimbos definidos en el extremo de las ramas, pedúnculos de 3-15 mm de longitud, frecuentemente provistos de numerosas bracteolas lineales. Involucro acampanado, caliculado, de 5 - 6,5 mm de altura por 5 mm de diámetro, más corto que las flores; bracteolas del calículo numerosas, lineales, cortas, brácteas invo-

lucrales 9-13, oblongas, triangulares en el ápice, donde son ligeramente cilioladas, glabras en el dorso. Flores 20-30, amarillas, isomorfas, todas hermafroditas; corola tubulosa, de 5,5 - 7,0 mm de largo, cortamente pentadentadas en el ápice; dientes estrechos, de 0,4 mm de largo, algunos con nervadura central. Aquenios cilíndricos, glabros o levemente pubescentes, de 5 mm de longitud ([16]).

Es especie endémica del norte de la Patagonia frecuente especialmente en Neuquén y Río Negro. El Dr. Montes lo encontró silvestre en la zona del Pilcaniyeu, en Río Negro, al E del Nahuel Huapi y recolectó en enero de 1960 para su estudio.

El material recolectado por el Dr. Montes, plantas sin raíz ni tronco basal, fue molido y sometido al arrastre con vapor de agua, obteniéndose ml 7,2 de aceite esencial, a partir de 585 gramos de material seco, lo que representa un rendimiento de ml 1,23 por cada 100 gramos.

Características físicas y químicas del aceite esencial:

Aspecto: líquido oleoso, del que separan espontáneamente cristales blancos.

Color: amarillo claro.

Olor: aromático.

Indice de refracción a 20°C: 1,4920.

Desviación polarimétrica: —9,40° a 22°C.

Fenoles: 1,63 %.

Esteres: contiene.

Carbonílicos: contiene.

Absorción en ultravioleta: máximo a 280 milimu.

IDENTIFICACION DE LOS COMPONENTES

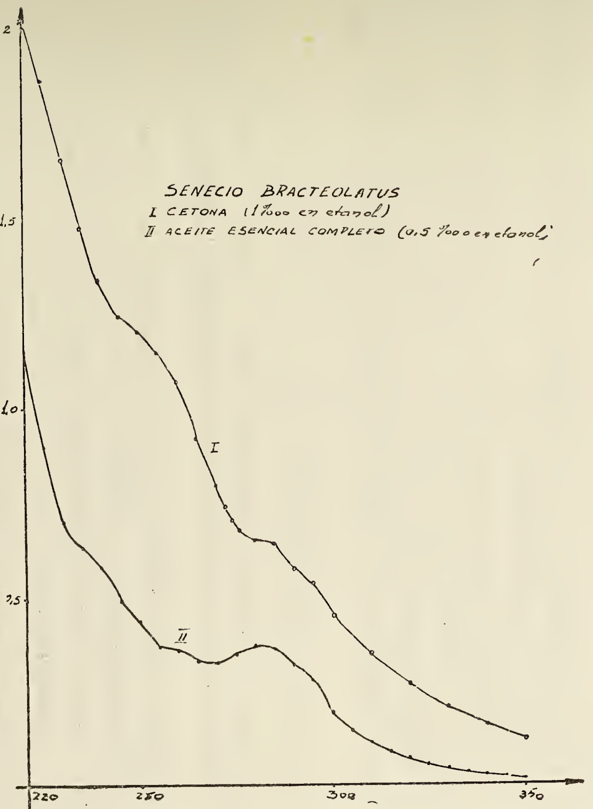
1) *Espectrofotometría en el ultravioleta:*

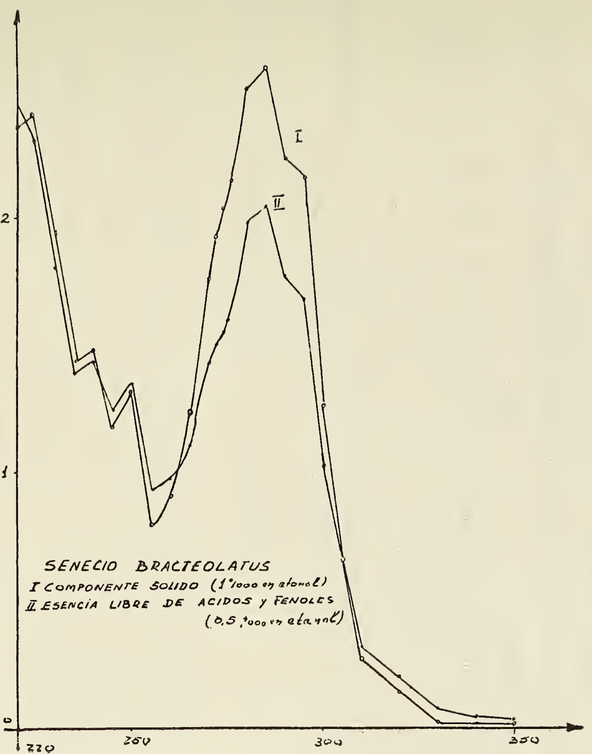
Se usó el mismo aparato mencionado para el aceite de *Haplopappus*. Las absorciones obtenidas se detallan en la tabla siguiente:

Absorción en el ultravioleta de solucioees alcohólicas del aceite esencial de « Senecio bracteolatus » y componentes aislados

Longitud de onda en milimu	Aceite esencial 5 °/ooo	Aceite esencial sin ács. ni fen. 0.5 °/oo	Componente sólido 1 °/oo	Componentes cetónicos 1 °/oo
220	1,15	2,45	2,37	2,03
24			2,42	
25	0,90	2,30	2,39	1,86
30	0,70	1,81	1,95	1,65
35	0,63	1,40	1,44	1,48
40	0,58	1,45	1,48	1,34
45	0,49	1,23	1,18	1,25
50	0,44	1,33	1,33	1,21
55	0,37	0,94	0,80	1,15
60	0,36	0,98	0,92	1,07
65	0,33	1,11	1,24	0,92
70	0,33	1,43	1,77	0,79
72	—	1,54	1,94	0,74
74	—	1,64	2,05	0,70
75	0,35	—	—	—
76	—	1,70	2,16	0,68
80	0,37	1,99	2,53	0,65
85	0,36	2,05	2,60	0,64
90	0,32	1,78	2,26	0,58
95	0,28	1,70	2,18	0,54
300	0,19	1,03	1,27	0,45
10	5,11	0,32	0,27	0,35
20	0,07	0,19	0,14	0,27
30	0,05	0,07	0,02	0,21
350	6,02	0,03	0,01	0,13

El aceite esencial entero presenta poca absorción; una inflexión en la zona de los dienos conjugados y máximo a 280 milimu, lo que indicaría la presencia de componentes bencénicos. Las cetonas separadas tampoco presentan máximos notables (inflexiones a 250 y 285 milimu), posiblemente corresponde a mezcla de componentes cetónicos de distintas estructuras químicas. En cuanto al aceite libre de ácidos y fenoles, se nota un incremento neto de absorción que corresponde a la del componente sólido que separa espontáneamente, que, indudablemente, por su máximo intenso a 285 milimu, es de naturaleza bencénica.


SENECIO BRACTEOLATUS
I CETONA (1 ‰ en etanol)
II ACEITE ESENCIAL COMPLETO (0,5 ‰ en etanol)
I
II
2
1,5
1,0
0,5
220
250
300
350


SENECIO BRACTEOLATUS
I COMPONENTE SOLIDO (1 ‰ en etanol)
II ESENCIA LIBRE DE ACIDOS Y FENOLES
(0,5 ‰ en etanol)
I
II
0
1
2
220
250
300
350

2) *Espectrofotometría en el infrarrojo:*

Se usó el mismo aparato mencionado para el aceite esencial de *Haplopappus.*

Se determinaron las curvas de absorción del aceite esencial entero, del sólido cristalino que separa espontáneamente y de fracciones separadas del aceite por cromatografía gaseosa.

El espectro de absorción en el infrarrojo del aceite esencial entero, que se acompaña, presenta bandas notables a:

3.450 cm^{-1},	que	corresponde	al	grupo	HO—C— (C con enlaces arriba y abajo: HO—$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}$—)
2.900 cm^{-1},	,,	,,	,,	,,	$—CH_3$
2.300 cm^{-1},	,,	,,	,,	,,	
1.700 cm^{-1},	,,	,,	,,	,,	—CO—
1.626 cm^{-1},	,,	,,	,,	,,	—C=C—
1.150 cm^{-1},	,,	,,	,,	,,	etc.

El espectro del componente n° 1 obtenido en la cromatografía gas-líquido con columna de "SAIB" a 129°C, corresponde al alfa-Pineno;

El del componente n° 4, separado en igual cromatografía, corresponde al beta-Felandreno ([17]).

El producto sólido cristalino que separa espontáneamente del aceite y purificado por lavado con alcohol de 95°, en el que es insoluble, presenta un espectro de absorción complejo, de producto bencénico, con enlace éter (banda intensa a 1.099 cm^{-1}).

3) *Cromatografía gas-líquido:*

Se usó el aparato mencionado para el aceite de *Haplopappus.* Se ha trabajado con distintas fases fijas, con el siguiente resultado:

a) Fase fija "SAIB" (véase lo detallado para el aceite de *Haplopappus)* en columna de dos metros × ¼", a 129°C y presión de nitrógeno (gas vector) de 3,2 libras/pulg.^{2}: 10 componentes;

b) Con la misma fase fija de *a)*, pero a 150°C y presión de 3,2 libras/pulg.^{2} (flujo de 19 ml/min.): 9 componentes.

c) Fase fija de polisuccinato de dietilenoglicol (columna "P"), en columna de 1 m × ¼", a 150°C y presión de 4 psi (flujo 21,6 ml/min.): 14 componentes;

d) Fase fija "grasa de silicona sobre chromosorb" (columna "O" de Perkin Elmer), columna de 2 m × ¼" a 139°C y presión de nitrógeno de 3,2 libras/pulg.^{2}: 8 componentes.

La mejor resolución fue la obtenida con la columna "P", a 150°C; esta cromatografía, cuyos datos se detallan en la tabla siguiente, fue repetida para identificar componentes carbonílicos y alcohólicos, según se comentará más adelante.

Cromatograma técnica gas-líquido del aceite esencial de «Senecio bracteolatus» obtenido usando columna «P» y nitrógeno, a 150°C, presión de 4 psi y flujo de 21,6 ml/min.

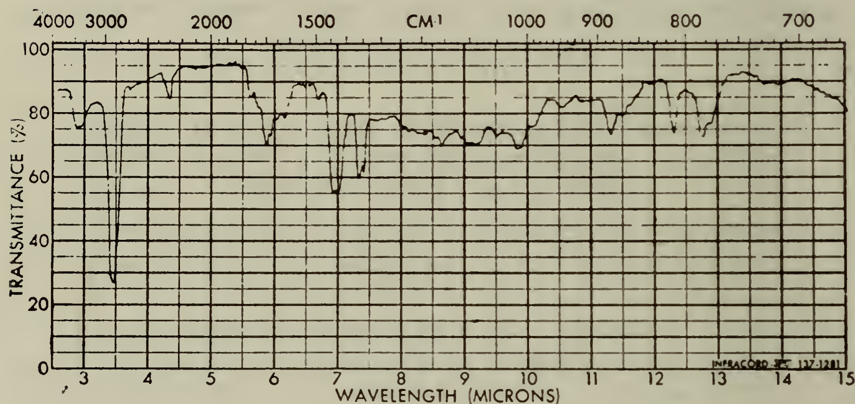
Pico	Tamaño	Tipo retención	Componente
1.	pequeño	0,9 minutos	alfa Pineno
2.	grande invertido	1,0-1,8 minutos	Limoneno ?
3.	grande	2,0 minutos	Felandreno
4.	mediano	3,0 »	
5.	mediano	4,3 »	Carbonílico
6.	mediano pequeño	5,2 »	
7.	mediana	6,2 »	Carbonílico
8.	grande	8,1 »	alcohol
9.	mediano	10,0 »	
10.	grande	11,2 »	alcohol
11.	mediano	14,8 »	
12.	mediano	16,4 »	
13.	mediano grande	19,6 »	
14.	mediano	23,2 »	
15.	grande	32,0 »	alcohol

4) *Cromatografía en placas:*

Se aplicó esta técnica empleando placas de vidrio recubiertas con ácido silícico empastado con almidón, en capa de 0,5 mm, al examen de componentes absorbibles con HOK 0,5 %. Se desarrolló (ascendente) con mezcla de éeter de petróleo : acetato de etilo en la proporción 7 : 3 y obtuvo cinco manchas con los siguientes R_f con respecto al timol, tomado como unidad:

a) mancha parduzca: 0,92 - 0,93.
b) „ anaranjado-rosada: 0,78 - 0,82.
c) „ ocre-rosada: 0,60 - 0,62.
d) „ anaranjada: 0,32 - 0,34.
e) „ pardo-violácea (la más intensa): 0,21.

Dos de los componentes pueden ser monofenoles y los otros tres de función mixta o difenoles (los de R menores).



Absarción en infrarrojo del aceite esencial de *Senecio bracteolatus* Hook et Arnott

5) *Determinaciones químicas:*

a) Componentes carbonílicos:

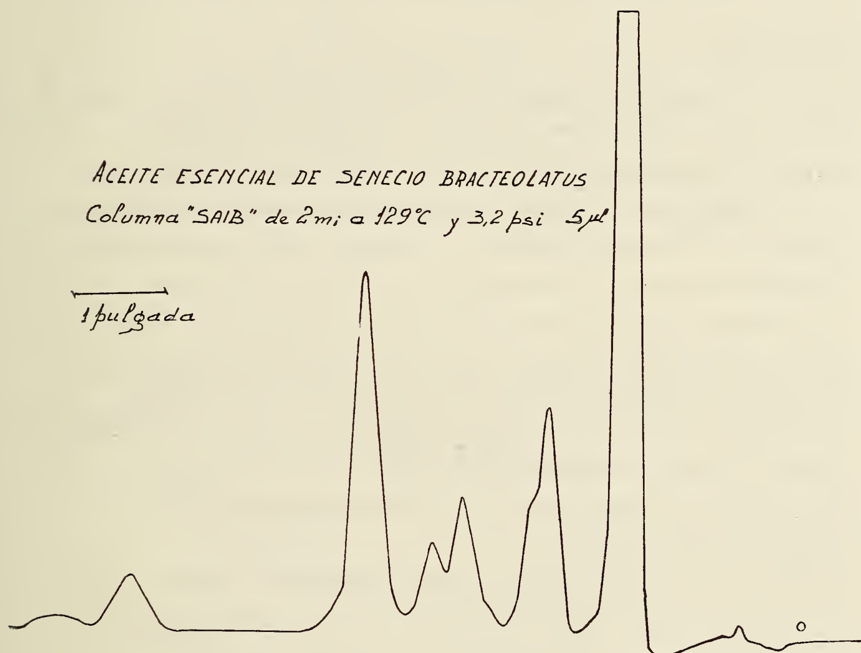
Fueron separados del aceite esencial mediante el reactivo Girard-T ([18]) y del conjunto de hidrazonas obtenidas se aislaron los componentes cetónicos por acción de ácido mineral y extracción con éter etílico.

De la fracción de aldehidos que resta, como hidrazona Girard-T, se obtuvo por agregado de solución de yoduro mercúrico un precipitado con punto de fusión 162°C. Aunque este punto de fusión podía corresponder al del derivado del furfural, se descarta éste porque el componente correspondiente, separado por cromatografía gaseosa (pico 7 en columna "P" a 150°C), no dio por burbujeo en solución alcohólica de acetato de anilina su reacción característica muy sensible (coloración roja), sino una coloración ama-

rilla poco intensa (dan ese tipo de coloración los aldehidos alifáticos y algunos carb. terpénicos).

De la fracción cetónica se obtuvo directamente:

una 2-4-dinitrofenilhidrazona, con punto de fusión 170°C, y
una semicarbazona, con punto de fusión 130°C.



Por burbujeo de las fracciones separadas por cromatografía gaseosa (columna "P" a 150°C) en solución hidroalcohólica de 2-4-dinitrofenilhidrazina se obtuvo resultado positivo para los componentes correspondientes a los picos: 5, 7, 11 y 12.

El espectro ultravioleta de la fracción cetónica, por otra parte, no revela componentes muy activos; corresponde a alifáticos o terpénicos saturados, o a mezcla en que este tipo predomina.

En cuanto al aldehido separado por reactivo Girard-T, el complejo con I_2Hg presenta un punto de fusión que corresponde a mezcla de componente bencénico con terpénico o alifático, o bien a un componente bencénico con cadenas laterales largas o saturadas.

Los carbonílicos ubicados en los picos 5 y 7 de la cromatografía gaseosa no pueden ser bencénicos ni terpénicos no saturados por

su ubicación; deben ser alifáticos o terpénicos saturados (mono o dicíclicos). El correspondiente al pico 11, que no corresponde a benzaldehido ni a acetifenona, no puede tampoco ser bencénico; será alifático o terpénico no saturado; su tiempo de retención corresponde al del geranial. En cuanto al componente ubicado en el pico 12, su tiempo de retención corresponde al de la carvona.

b) Esteres:

Saponificada una pequeña parte de aceite esencial, se trató de obtener el 3-5-dinitrobenzoato de sus alcoholes,, llegándose a un derivado de punto de fusión 100° - 102°C (recristalizado).

Por otra parte, haciendo burbujear en solución bencénica de cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo, los componentes separados por cromatografía gaseosa (columna "P" a 150°C), los componentes correspondientes a los picos 8, 10 y 15, se obtuvo muy pequeña cantidad de derivado; solamente se pudo determinar el punto de fusión del correspondiente al pico 8, que dio 108° - 110°C.

El pico 15 tiene un tiempo de retención igual al del farnesol, cromatografiado en iguales condicones.

El punto de fusión del derivado del componente del pico 8 correspondería al carveol.

El carveol es un alcohol terpénico cíclico no saturado (dos dobles enlaces), que da los siguientes 3-5-dinitrobenzoatos:

el del	d-cis	con	punto	de	fusión	92.5°C	
el del	d-trans	,,	,,	,,	,,	111,5°C	
el del	l-cis	,,	,,	,,	,,	92°-92,5°C	
el del	l-trans	,,	,,	,,	,,	111°-111.5°C	([19]).

La cetona correspondiente es la carvona, que estaría presente también (pico 12).

c) Hidrocarburos:

De acuerdo a la separación lograda por cromatografía gaseosa y a los espectros en el infrarrojo obtenidos, el aceite esencial contiene:

alfa-Pineno en pequeña cantidad;
beta-Felandreno, como componente importante.

d) Otros componentes:

El componente cristalino incoloro que separa espontáneamente del aceite esencial fue purificado por lavado con etanol de 95°, en el que es insoluble. Se trata de un producto muy poco aromático, de punto de fusión 120°C, insoluble en álcalis. Su espectro en el ultravioleta y en el infrarrojo corresponde a un compuesto bencénico con enlace éter.

Existen varios componentes fenólicos de acuerdo a la cromatografía en placa ya descripta. No se pudieron preparar derivados ni haeer más reacciones.

Se supone la presencia de uno o dos componentes tipo éter-fenol (picos 13 y 14 de la cromatografía gaseosa a 150°C con columna "P").

RESUMEN

De la aplicación de las técnicas descriptas se deduce que el aceite esencial de *Senecio bracteolatus* Hook et Arnott contiene no menos de 15 componentes, entre ellos:

Hidrocarburos:

alfa-Pineno;
beta-Felandreno (componente importante).

Carbonílicos:

cuatro en total, dos alifáticos o terpénicos saturados y dos alifáticos o terpénicos no saturados.

Alcoholes y ésteres:

contiene tres alcoholes, se deduce dos son mono terpénicos y uno sesquiterpénico (farsenol ?).
ésteres (probablemente pico 2 de la cromatografía a 150°C con columna "P").

Fenólicos:

dos monofenoles y tres difenólicos o con función mixta.

Eter:

un éter de naturaleza bencénica, que separa cristalino del aceite.

CONCLUSIONES

Del Senecio bracteolatus Hook et Anot se obtiene un buen rendimiento (ml 1,23 por 100 gramos de material seco) de aceite esencial aromático, algo dulzón, en el que aplicando técnicas modernas de análisis y, a pesar de disponerse de pequeña cantidad de muestra (ml 7,2) se ha establecido contiene no menos de quince componentes y, entre ellos dos hidrocarburos terpénicos (alfa-Pineno y beta-Felandreno), ésteres y tres alcoholes, cinco componentes fenólicos (dos monofenólicos) y cuatro carbonílicos (alifáticos o terpénicos) y un éter bencénico que separa espontáneamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Cabrera, A. L.: *Compuestas del Parque Nac. de N. Huapí*, en Revista del Museo de La Plata II. Botánica nº 11, p. 239.
2. Montes, A. L.: *Analítica de los productos aromáticos*, INTA, Bs. As. Cap. III, 133 (1961).
3. — Obra citada (2), Cap. II, 65.
4. — Obra citada (2), Cap. VII, 259.
5. — Obra citada (2), Cap. II, 61.
6. — Obra citada (2), Cap. I, 39.
7. — Obra citada (2), Cap. VI, 238.
8. — *Abs. en el ultravioleta de 2-4-d-n-f-hidrazonas de comp. carb. de perfumes.* — Anales Asoc. Quím. Arg. *50*, 3 (1962).
9. Cymermann, A.: Tesis doctoral. Fac. C. E. y N. de B. As., p. 31 (1962).
10. Vázquez, T. A.: Tesis doctoral. Fac. de C. E. y N. de Bs. As. (1962).
11. Guenther, E.: *The Essential Oils.* — N. York, vol. II, 418 (1949).
12. — Obra citada (11), p. 423.
13. Clavet, E. y Montes, A. L.: Anales Asoc. Quím. Arg. *41*, 99 (1953).
14. Guenther, E.: Obra citada (11), p. 205.
15. Montes, A. L.: Obra citada (2), Cap. VI, 243.
16. Cabrera, A. L.: *El género "Senecio" en Chile*, en LILLOA (Revista de Botánica). Univ. Nac. de Tucumán, Rep. Arg., XV, 301 (1949).
17. The Journal of the Amer. Chem. Soc., p. 813 (1949).
18. Montes, A.L. y Wiernik, M.: Anales de la Asoc. Quím. Arg. *48*, 163 (1960).
19. Guenther, E.: Obra citada (11), p. 203.

Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires.

ALGAS MARINAS EN LA ALIMENTACION DEL GANADO

CONSIDERACIONES GENERALES DE INTERES
COMPOSICION QUIMICA. ESPECIES TIPICAS INDUSTRIALIZABLES DEL LITORAL MARITIMO ARGENTINO

Por ALFONSO S. CINCIONI *

La aplicación de las algas como valor alimenticio data desde muy antiguo. Según el Dr. H. Chauveau (Facultad de Medicina de París, 1927), afirma que los primeros trabajos sobre el valor alimenticio de las algas comienzan en 1893. En Francia, en 1917, se iniciaron las experiencias metódicas con equinos. Como dato ilustrativo cabe mencionar uno de los numerosos ensayos realizados, que consistió en someter a un lote de veinte caballos a un régimen normal, como testigo, y otro lote igual reemplazando el kilogramo de avena de la ración por un kilogramo de algas Laminarias; al cabo de dos meses se constató que los animales tratados con algas habían aumentado individualmente 13 kg, mientras que los del lote testigo solamente 2 kg cada uno.

Cada especie animal parece demostrar una predilección por determinadas algas, por ejemplo: las ovejas y las cabras prefieren las Laminarias; los Fucus y Gracilarias, por los bovinos y equinos, y los vacunos aceptan muy bien ciertas agarófitas (Gelidium, Gracilarias, Chondrus, etc.).

El contenido de gelosa (25-30 % sobre vegetal seco) producen en el animal un efecto mecánico en el intestino, que puede provocar hasta diarreas en una alimentación prolongada, pero toman-

* Técnico químico industrial. Jefe ex Comisión Algológica. Res. S. S. 393/58. Ministerio de Agricultura de la Nación.

do precauciones y empleándolas en un porcentaje que no exceda del 15 %, junto a las raciones diarias con otras forrajeras, se evitarán esos inconvenientes.

Siendo en nuestro país aún incipiente la incorporación de las algas argentinas en las raciones alimenticias, convendría tener presente algunas consideraciones generales específicas de las algas para evitar errores posteriores, que se suman a los gastos y tiempo que requieren los ensayos. Es necesario conocer las variedades de algas a emplear, su composición química orgánica-minerarl, valor vitamínico y estado de conservación.

De las experiencias realizadas en animales en otros países, en lo concerniente al valor energético, grado de digestión y en especial al efecto del iodo, elemento tan importante en los procesos metabólicos, como indispensable en la función tiroides, afirman los especialistas que para corregir dicha deficiencia iódica sólo bastarían 0,0002 mgr. adicionados por cada kilogramo de peso del animal, incorporado a las raciones diarias.

Destacados investigadores, tales como Lapique y Duchon, estudiaron la asimilación de los principios activos de las algas y comprobaron que en las deyecciones solamente habían sido digeridas 1/4 de las proteínas, 1 1/2 de la fibra original y 3/4 del nitrógeno libre, teniendo en cuenta que los animales absorben un 20 % de las materias orgánicas contenidas en las algas.

Las materias orgánicas contenidas en las algas oscilan entre 60-80 % y están constituídas por hidratos de carbono, proteínas y grasas; los valores proteicos oscilan entre 5 y 15 %, y las grasas de 0,5 a 3 %. En los hidratos de carbono se encuentran: ácido algínico, gelosa, laminarina, fucoidina y manita. El contenido de celulosa oscila entre el 2 y 10 %.

En la fabricación del agar quedan aproximadamente 70 % de residuos, con un contenido de 28-30 % de proteínas totales y compuestos de fosfatos, calcio, hierro y magnesio, que podrían utilizarse para compensar las mezclas balanceadas. Estos resultados los he obtenido en las experiencias realizadas en escala industrial, sobre cinco toneladas de residuos, cuyos análisis promedios se detallan más adelante, realizados en distintas dependencias oficiales. La conveniencia de utilizar estos residuos depende del criterio que se emplee en el proceso de fabricación y del valor económico que represente su composición química.

Relacionando el valor alimenticio de las algas con valores específicos promedios, con forrajeras tipo, es útil recordar que en el año 1918 el profesor Adrian, de la Academia de Ciencias de París, había comprobado que 0,750 kg de algas secas eran igual a 1 kilogramo de avena.

Además relacionaron el valor de la digestibilidad, tomando como ejemplo las patatas, cuyo valor es de 19, que comparado con las



Foto Orsi Figura 1

algas Laminarias, Macrocystis (de equivalente químico), llega a un valor de 47.

El contenido de iodo en las algas es muy variable, aun en las de la misma especie, por lo que se recomienda analizarlas antes y no confiar en los datos, valiéndose de la composición química que corresponde al nombre botánico de la especie. Son muchos los factores que intervienen en el contenido de iodo en las algas marinas, siendo por lo general el ciclo biológico, salinidad del vegetal, estaciones del año y profundidad del mar, factores muy importantes que han de tenerse en cuenta cuando se realicen cosechas de algas vivas.

Como dato ilustrativo cabe citar (libro del Dr. Cabrera Gómez) las experiencias realizadas por Lunde, afirmando que el más alto contenido de iodo en Laminarias corresponde a los meses de invierno, es decir: invierno, 0,60 %; otoño, 0,37 %; verano, 0,32 % y primavera, 0,51 %, sobre material seco. Corresponderían estos valores a las sales de iodo. En algas de fondo (Laminarias), de acuerdo a los datos estadísticos, se han comprobado los siguientes



Foto Orsi Figura 2

valores de iodo: algas frescas, 1 por mil; secas al aire, 4 por mil, y en las cenizas, 15 por mil.

El empleo del iodo, bien administrado, está demostrado científicamente, máxime cuando este elemento se encuentra combinado en forma orgánica, no proteica según Okuda (Jour. College of Agric. 5, 341, 1916, Tokio) como en el caso de las algas marinas; pero el suministro de este vegetal, con alto contedido de iodo, puede tener acción tóxica por el exceso de retención en el organismo animal, habiéndose llegado a establecer que el peso de las algas a incorporar debe oscilar entre el 10-15 % con respecto al de la ración de los demás alimentos, según los estudios realizados en Francia desde el año 1927.

También el potasio y sus sales deben controlarse cuando se han de emplear algas cuyo contenido alcanza hasta el 12 % de potasio, especialmente las denominadas Macrocystis, de la costa patagónica sur, que representa el mayor caudal de nuestra flora algológica.

Se ha comprobado que el contenido de iodo es menor en las algas largo tiempo estacionadas, como también en las llamadas



Foto Orsi Figura 3

muertas, de arribazones, depositadas en las playas después de los mares de fondo. Sobre este particular, en los ensayos que he realizado con algas de valor industrial, citaré a título informativo el resultado obtenido con la variedad denominada "Codium vermilara (Olivi) delle chiaje", constatando la estabilidad de 0,01 de iodo sobre promedios de muestras (5 toneladas) de algas muertas controladas personalmente en las zonas de su procedencia: costa N y S de Golfo Nuevo, Península Valdés, Cabo Raso y Río Grande de Tierra del Fuego, durante los últimos viajes realizados en misión oficial y privada. Las muestras fueron analizadas después de seis meses desde su recolección en dependencias oficiales.

Otra de las consideraciones importantes es la conservación de las algas, de cualquier tipo de cosecha (algas vivas o muertas) y evitar su enranciamiento, que provoca la oxidación del contenido graso, vitaminas y alteración de los hidratos de carbono. Con tratamientos simples de secado y lavado previo con agua de mar se



Foto Orsi Figura 4

ha logrado conservarlas por largo tiempo sin alterarse, tomando la precaución de controlar la humedad, que no debe exceder del 15 %.

Cuando el contenido de sales minerales es elevado en las algas, en el caso del K, Na y Mg, deben extraerse con procedimientos adecuados y cuidar de mantener el contenido salino propio del vegetal, por cuanto gran parte de las sales cristalizadas sobre la

superficie corresponden al agua de mar (25-30 por mil), retenida en la relación 1 a 5 en las algas.

Los procesos de lavado para desmineralizar las algas ya habían sido descriptos por Stanford en 1879 y por Dubreuil en 1886, empleando soluciones de hidrato de calcio y ácido clorhídrico. Según aconseja Lapique, el tratamiento cálcico consiste en mantener sumergidas las algas en agua de cal, 50 por mil, durante 15 minutos,



Foto Orsi Figura 5

luego continuar el lavado con agua blanda otros 15 minutos, dejándolas secas al aire. No debe adoptarse este criterio para todas las algas, pues no olvidemos que la mayoría de los procesos mencionados se refieren en especial a las Laminarias.

En el caso de las algas algínicas, tales como las *Macrocystis*, el lavado ácido permite transformar superficialmente los utrículos celulares en ácid oalgínico, insoluble en agua, permitiendo el éxodo de las sales restantes en forma mecánica y retener en el vegetal los hidratos de carbono.

Nosotros hemos realizado, con equipos pilotos, lavados sin inmersión, con resultados altamente satisfactorios, con varias tone-

ladas de algas *Gracilarias, Macrocystis, Gigartinas* y otras de la siguiente manera: las algas son secadas hasta un 10 % de humedd; las sales cristalizan en la superficie en su mayor parte, luego pasan a un cilindro rotativo de alambre tejido fino, donde cae una llovizna de agua acidulada (pH 6) y terminando finalmente con un lavado de agua neutra para arrastrar los vestigios ácidos (pH 7).

La cantidad mínima necesaria de agua permite aprovechar las sales extraídas, en soluciones muy concentradas.

En cuanto al valor vitamínico de las algas marinas, según la bibliografía conocida, el contenido varía con la especie y sujeto a las condiciones biológicas y en estrecha relación con el proceso de fotosíntesis. Entre los principales compuestos vitamínicos se han hallado: ácido nicotínico, ácido pantoténico, riboflavina y vitaminas A, B_1, C, D y F.

A título ilustrativo cabe mencionar el hallazgo vitamínico en una de las especies de algas de valor industrial durante la labor realizada a mi cargo en la Comisión Algológica del Ministerio de Agricultura, sobre una muestra promedio de cinco toneladas, denominada *Macrocystis* (L.) *lesonia*, F. S., con promedios de 1.000 microgramos por ciento de vegetal seco. Análisis determinados en la Dirección Nacional de Química. Sobre el particular sólo se puede afirmar que es factible poner las cosechas sin dificultades técnicas, en condiciones óptimas para su aprovechamiento integral.

A continuación se detallan los valores analíticos promedios de las algas estudiadas bajo el aspecto tecnológico, y de las más representativas en cuanto a su caudal aprovechable de nuestras costas patagónicas.

Clasificación botánica: Codium vermilara (Olivi) Delle Chiaje.

Procedencia: Golfo Nuevo, Golfo San José, Isla Tova (norte del Golfo San Jorge), Río Grande (T. del Fuego).

Nº 1	Cenizas	45	%	Cl	24	%
	P_2O_5	0,08	»	Fibra pura	5,8	»
	CaO	0,38	»	Extracto etéreo	2	»
	MgO	1,28	»	Hidratos de carbono digeribles	24,8	»
	N	0,91	»			
	Mn	0,006	»	Y	0,01	»

Clasificación botánica: Macrocystis pyrifera.

Procedencia: Canales fueguinos y Río Grande (T. del Fuego), Pto. Deseado, Golfo Nuevo, Bahía Bustamante.

Nº 2	Cenizas	37,6 %	SO_4	4,32 %
	PO	0,87 »	N	2,44 »
	CaO	2,96 »	Proteínas	16,25 »
	MgO	1,75 »	Celulosa	6,50 »
	K_2O	4,15 »	Algina	10
	Fe_2O_3	2,07 »	Y	0,05 »

Clasificación botánica: Gigartina skottsbergii, S. et G.

Procedencia: Norte del Golfo San Jorge, Río Grande (T. del Fuego).

Nº 3	P_2O_5	0,14 %	Fe_2O_3	0,124 %
	MgO	2,3 »	MnO	0,082 »
	N	0,95 »	Co	0,001 »
	K	0,107 »		

Clasificación botánica: Macrocystis (L.). C. A. Ag.

Procedencia: Golfo San Jorge, Bahía Aguirre (T. del Fuego).

Nº 4	Cenizas	22,5 %	Extracto etereo	1,2 %
	CaO	1,62 »	Hidratos de carbono	5,4 »
	MgO	0,67 »	Vitaminas « A »	No cont.
	P. total	0,26 »	Vitaminas Riboflavina	
	N	1,45 »	1.000 microgramos %	

Residuos: Fabricación Agar. Algas empleadas: Gracilarias (5).

Procedencia: Golfo Nuevo.

Humedad	18 %	CaO	1,75 %
Materia orgánica	56,1 »	MgO	0,34 »
K_2O	0,51 »	Fe_2O_3	0,12 »
P_2O_5	0,07 »	Proteínas	28 »

Estos son los valores químicos promedios y prácticamente estables, que podrían ser aprovechados para completar las fórmulas científicamente balanceadas en la alimentación del ganado por las siguientes ventajas:

a) materia prima nacional y abundante;

b) existencia estable y económica de la materia prima, por ser de origen marino, sin problemas de siembra, abonos y riegos para su obtención;

c) concesiones otorgadas por el Ministerio de Agricultura y distribuidas a lo largo de las costas accesibles a los centros de consumo y establecimientos fabriles en los siguientes lugares: Prov. del Chubut, costa S del Golfo Nuevo, Cabo Raso, Bahía Bustamante, Isla Tova, Punta Ambrosetti, Comodoro Rivadavia. Prov. de Santa Cruz, Caleta Olivia, Bahía Lángara, Bahía Oso Marino y lugares adyacentes, sumando 450 kilómetros aproximadamente para la recolección y explotación de las algas, que representa un 18 % del potencial disponible de costas.

Para dar una idea del inmenso caudal arrojado a las playas, citaré, a título informativo, lo comprobado en un reciente viaje a Madryn, a 15 kilómetros al S del Faro Golfo Nuevo: la existencia de un impresionante manto que alcanzaba, de acuerdo a cálculos coincidentes y medidos sobre el lugar, a 9.000 toneladas métricas de algas frescas arrojadas sobre la playa (procedentes de la misma plataforma submarina), cubriendo una franja de 2 (dos) kilómetros, compuesta de las siguientes variedades: *Macrocystis pyrifera, Ulva lactuca* y *Codium vermilara.* Este caudal fue arrojado en el término de 24 horas, depositadas limpias y frescas sobre el canto rodado, dando la impresión de una inmensa alfombra multicolor, de un espesor que oscilaba entre 30 y 60 centímetros.

Para dar una idea equivalente de su valor haremos un simple cálculo estimativo de los componentes químicos.

9.000 toneladas métricas, con densidad de 0,5, representan aproximadamente 1.000 toneladas en peso de algas secas, conteniendo:

80	toneladas	de	proteínas
40	,,	,,	potasio
1	,,	,,	yodo
1,5	,,	,,	anhídrido fosfórico
18	,,	,,	óxido de magnesio

y los restantes componentes de cloro, sulfatos, calcio, hierro, aluminio, manganeso, cobalto, cobre, etc., que completan 200 toneladas de sal del citado caudal y que equivalen a millones de pesos regalados por el mar en 24 horas. Este fenómeno se repite varias veces al año y en distintos lugares a lo largo de una extensión de

casi 3.000 kilómetros, con la ventaja de localizar las praderas por las especies de algas arrojadas sobre las costas.

Durante los 8 viajes realizados en los últimos 16 años, en misión oficial y privada, para estudiar químicamente las algas de valor industrial, pude comprobar la existencia de ese rico potencial algológico en los siguientes lugares visitados: Golfo San José, Punta Delgada, Madryn, Punta Pirámides, Punta Ninfas y costas adyacentes (40 km dentro del golfo), Bahía Camarones, Bahía Bustamante, Caleta Malaspina, Comodoro Rivadavia, Bahía Láugara, Punta Leones, Cabo Blanco, Puerto Deseado (costa N-S), San Julián, Santa Cruz (costa N). En Tierra del Fuego: Río Grande, Bahía Thetis, Cabo San Diego, Bahía Buen Suceso, Isla de los Estados, Bahía Aguirre, Bahía Sloggett; por el Canal Beagle: Ushuaia y Lapataia.

Durante el primer viaje, realizado en el año 1948 a bordo del "Rastreador Spiro M. 13", encomendado por el Ministerio de Marina para estudiar la posibilidad de industrializar las algas del territorio de Tierra del Fuego, confeccioné un muestrario de las especies más representativas de toda la costa S del territorio, desde Lapataia hasta el Estrecho de Lemaire, que fueron especialmente remitidas a Europa (Instituto de Badalona). El viaje, que duró aproximadamente 15 días, permitió constatar la inmensa riqueza de la flora algológica. Posteriormente, cuando presidí la Comisión Algológica del Ministerio de Agricultura, por resolución S. S. 393/58, creada expresamente "para completar los estudios del aprovechamiento integral de las algas", realicé el segundo viaje, a bordo del Balizador Ushuaia (Min. de Marina), recorriendo toda la costa atlántica, con escalas en los faros y puertos, recogiendo muestras y estudiando el caudal aprovechable en todos sus aspectos.

Desde 1958 al 1963, en los seis viajes restantes, realizados con la ayuda de todos los elementos necesarios para llegar a las costas, permitieron completar el estudio de las mismas desde Comodoro Rivadavia hasta la península Valdés inclusive.

En la ilustración fotográfica pueden distinguirse las especies típicas más representativas de las algas marinas argentinas.

Encontrándose en pleno desarrollo la investigación algológica en nuestro país y superados los procesos de su industrialización en gran parte, como condición primordial, urge ahora una me-

dida común que reglamente la exportación de las algas, que trae como consecuencia la importación de los productos derivados a precios prohibitivos, con pérdidas millonarias de divisas.

BIBLIOGRAFIA

Clasificación botánica: Museo Nacional de Ciencias Naturales « Bernardino Rivadavia ».

Análisis químicos: Comisión Algológica. Ministerio de Agricultura (Res. S. S. 393/58).

Facultad de Agronomía de La Plata.

Oficina Química Nacional.

Instituto de Suelos y Agrotecnia (INTA).

D'H. Chauveau, Algas Marinas en Terapéutica, París.

Paul Gloess, Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville.

MICROMICETES AISLADOS EN EL ANTARTICO *

Por ALFREDO CORTE y CARLOS A. N. DAGLIO

Biólogo del Instituto Antártico Argentino y Microbiólogo del mismo Instituto, respectivamente.

RESUMEN

Se han estudiado 107 cepas de microhongos aislados del suelo, el aire, la nieve y los musgos, describiéndose varios géneros y especies aún no citados en la bibliografía micológica antártica: *Rhizopus nigricans*, *Mucor spinescens*, *M. racemosus*, *M. circinelloides*; *Syncephalastrum racemosum*; *Trichoderma koningi*, *T. lignorum*, *T. glaucum*; *Aspergillus* (grupo *fumigatus*, *niger*, *flavus*, *oryzae*); *Penicillium* (serie *decumbens*, *ramigena*, *janthinellum*, *chrysogenum*, *oxalicum*, *roqueforti*, *brevi compactum*, *commune*); *Chrysosporium roseum*; *Cladosporium* sp. y *Helminthosporium* sp.

La mayoría de las cepas estudiadas correspondieron a micelios estériles y la serie del *Penicillium janthinellum* resultó ser la más frecuente en las muestras analizadas. La mayor parte de estos hongos son cosmopolitas o de una amplia distribución geográfica. Esta flora micológica está representada por un número escaso de géneros, pero con una gran cantidad de individuos de una misma especie. El mayor número de colonias se obtuvo en cápsulas expuestas entre 24 y 72 horas; exposiciones menores resultaron, por lo general, negativas.

SUMMARY

107 strains have been studied of microfungi isolated from the soil, air, snow and mosses; several genera and species not yet included in the Antarctic mycological bibliography are described: *Rhizopus nigricans*, *Mucor spinescens*, *M. racemosus*, *M. circinelloides*; *Syncephalastrum racemosum*; *Trichoderma koningi*,

* Contribución del Instituto Antártico Argentino nº 74. Parcialmente presentada en el Simposio de Biología Antártica del S.C.A.R. (Comité Científico para la Investigación Antártica) celebrado en París del 2 al 8 de setiembre de 1962, bajo el título "A Mycological Study of the Antarctic Air".

T. lignorum, *T. glaucum*; *Aspergillus* (group *fumigatus*, *niger*, *flavus*, *oryzae*); *Penicillium* (series *decumbens*, *ramigena*, *janthinellum*, *chrysogenum*, *oxalicum*, *roqueforti*, *brevi compactum*, *commune*); *Chrysosporium roseum*; *Cladosporium* sp. and *Helminthosporium* sp.

The majority of the studied strains correspond to sterile mycelia, and the series of *Penicillium janthinellum* is the most frequent in the samples analyzed. Most of the fungi are cosmopolitan or with an ample geographical distribution. This mycological flora is represented by a few genera, but covers a great quantity of individuals under the same species. The greatest number of colonies was obtained from dishes exposed from 24 to 72 hours; smaller expositions gave a negative result as a rule.

I. — INTRODUCCION

El estudio micológico en el continente antártico está estrechamente vinculado a las primeras investigaciones bacteriológicas realizadas por biólogos que tomaron parte en las expediciones polares.

La primera mención que se ha registrado sobre la presencia de hongos inferiores corresponde a Ekelöf (1908), quien durante la Expedición Antártica Sueca (1901-1903) examinó 105 muestras de suelo de la isla Cerro Nevado (lat. 64° 30′ S. long. 57° 30′ W); luego la Srta. Tsiklinsky (1908), en base al material aportado por la Expedición Francesa del Dr. Charcot (1903-1905) describió levaduras y hongos filamentosos; Pirie (1912), durante el desarrollo de la Expedición Antártica Escocesa (1902-1904), también señaló la presencia de hongos filamentosos y levaduriformes. McLean (1918) realizó estudios bacteriológicos en bahía Commonwealth (lat. 66° 52′ S, long. 143° 25′ E) durante la Expedición Austral Asiática Antártica (1911-14), señalando la presencia de hongos levaduriformes y filamentosos indeterminados.

Las observaciones micológicas son más concretas para la región subantártica y corresponden a Bunt (1955), quien estudió los microhongos contenidos en las muestras de suelo de la isla Macquarie (lat. 54° 30′ S, long. 158° 57′ E), cuya lista sistemática no fue aún publicada por este investigador, pero con la cual contamos por habérnosla enviado.

Los trabajos más recientes sobre estudios de microhongos del suelo corresponden a Tubaki (1961 y 1961*), quien estudió 50 muestras que fueron colectadas por Fukushima, Haga y Matsuda

en la isla Ongul, en donde funcionó la estación científica japonesa Syowa (lat. 60° 00′ S, long. 39° 35′ E).

Nuestro primer intento (Corte, 1960) para realizar un estudio micológico del aire en el Antártico fue realizado durante la campaña del verano 1958-59, que desarrolló el Instituto Antártico Argentino en bahía Esperanza (lat. 63° 24′ S, long. 56° 59′ W), extendiendo más tarde este plan de investigación a muestras provenientes del suelo, la nieve y las rocas de cabo Primavera (lat. 64° 10′ S, long. 60° 57′ W), costa de Danco, Península Antártica, durante el verano 1960-61. Desde 1959 hasta el presente se han venido obteniendo muestras micológicas del aire en la Estación Científica Ellsworth (lat. 77° 39′ S, long. 41° 02′ W).

Estado actual de la investigación micológica

Kelly (1954), al referirse a las investigaciones bacteriológicas en el Artico, expresa que la tarea del bacteriólogo no es sino una parte secundaria de los propósitos científicos de la investigación y que es casi siempre esporádica y sin un plan previo de ejecución; manifestando que las condiciones impuestas por el ambiente polar reducen al mínimo la eficiencia de los equipos y materiales necesarios para una técnica delicada como lo es la microbiológica, de donde los resultados no son siempre concluyentes.

Los mismos conceptos podemos utilizar para definir el estado en que se encuentra la investigación micológica en el continente antártico, donde recién a partir de 1958 comienza un plan de trabajos sobre observaciones de esporos de hongos contenidos en el aire atmosférico, extendiéndose más tarde a otros substratos de interés biológico: suelo, nieve, hielo, rocas y contenido del tracto digestivo de aves antárticas, ya que la flora alojada en las cavidades internas podría ser la responsable de la esterilidad observada en algunas aves antárticas, por competencia nutritiva con los otros microorganismos o por la producción de substancias antibióticas (Bunt, 1955).

Sieburth (1959) señala la importancia del estudio micológico de aves antárticas, considerando que algunas enfermedades responderían a una etiología micótica. Podemos resumir las especies de microhongos que hemos registrado en la bibliografía hasta el presente, en la siguiente forma: Tsiklinsky (1908), *Mucor* sp.,

TABLA I

Géneros y especies de microhongos encontrados en el continente antártico y la región subantártica

	Isla Cerro Nevado (Ekelöf)	Costa de Danco (Tsiklinsky)	Islas Orcadas (Pirie)	Bahía Commonwealth (McLean)	Isla Macquarie (Bunt)	Isla Ongul, Syowa (Tubaki)	Estación Ellsworth (Corte y Daglio)	Cabo Primavera (Corte y Daglio)	Bahía Esperanza (Corte y Daglio)
Actinomyces sp	+								
Rhizopus nigricans								+	
Mucor sp		+			+				
Mucor spinescens								+	+
Mucor racemosus									+
Mucor circinelloides								+	+
Syncephalastrum racemosum								+	
Chaetomium sp					+				
Cephalosporium sp					+				
Trichoderma koningi								+	
Trichoderma lignorum							+		
Trichoderma glaucum							+		
Hyalopus sp					+				
Polyscytalum sp					+				
Aspergillus glaucum		+							
Aspergillus grupo *fumigatus*							+		
Aspergillus grupo *niger*								+	
Aspergillus grupo *flavus oryzae*								+	
Aspergillus grupo *versicolor*					+				
Penicillium glaucum		+							
Penicillium serie *decumbens*								+	
Penicillium serie *ramigena*					+			+	
Penicillium serie *janthinellum*					+		+	+	+
Penicillium serie *chrysogenum*								+	
Penicillium serie *oxalicum*								+	
Penicillium serie *roqueforti*								+	
Penicillium serie *brevi compactum*								+	
Penicillium serie *commune*								+	
Penicillium serie *expansum*								+	
Penicillium serie *frequentans*					+				
Penicillium serie *viridicatum*					+				
Penicillium serie *granulatum*					+				
Penicillium serie *cyclopium*					+				
Spicaria sp					+				
Chrysosporium sp					+				

TABLA I (*conclusión*)

	Isla Cerro Nevado (Ekelöf)	Costa de Danco (Tsiklinsky)	Islas Orcadas (Pirie)	Bahía Commonwealth (McLean)	Isla Macquarie (Bunt)	Isla Ongul, Syowa (Tubaki)	Estación Ellsworth (Corte y Daglio)	Cabo Primavera (Corte y Daglio)	Bahía Esperanza (Corte y Daglio)
Chrysosporium pannoram						+		+	
Chrysosporium roseum								+	
Chrysosporium verrucosum						+		+	
Monosporium sp.					+				
Cylindrophora sp.					+				
Cladosporium sp.					+	+		+	
Helminthosporium sp.								+	
Fusarium sp.						+			
Cryptococcus albus						+			
Cryptococcus laurentii var. *flavescens*						+			
Torula sp.	+		+						
Trichosporon cutaneum						+			
Rhacodium sp. (A)						+			
Rhacodium sp. (B)						+			
Rhodotorula mucilaginosa						+			
Blodgettia borneti						+			
Cylindrium griseum						+			
Micelio esteril								+	+
Hongos levaduriformes indeterminados	+	+		+			+	+	+
Hongos filamentosos (*mohos*) indeterminados	+		+	+			+	+	+

Penicillium glaucum y *Aspergillus glaucum;* Ekelöf (1908), *Actinomyces* sp. y *Torula* sp.; Pirie (1912), *Torula* sp.; McLean (1918), *levaduras y mohos indeterminados;* Bunt (1955*) señaló para la región subantártica (isla Macquarie): *Mucor* sp., *Chaetomium* sp., *Polyscytalum* sp., *Cephalosporium* sp., *Hyalopus* sp., *Aspergillus Sydowi, grupo versicolor, Penicillium (serie cyclopium, ramígena, janthinellum, frequentans, viridicatum, granulatum), Spicaria* sp., *Sporotrichum* sp., *Monosporium* sp., *Cylindrosphora* sp., *Cladosporium* sp.; Tubaki (1961 y 1961*) determinó: *Rhacodium* sp. (A), *Rhacodium* sp. (B), *Cryptococcus laurentii* var. *flavescens, Aleurisma carnis* (sinónima de *Chrysosporium pan-*

norum), Chrysosporium verrucosum, Cladosporium sp. *Fusarium* sp., *Cryptococcus albus, Rhodotorula mucilaginosa, Torulopsis famata, Trichosporon, cutaneum, Blodgettia borneti* y *Cylindrium griseum;* Corte y Daglio (1962): *Rhizopus nigricans, Mucor spinescens, M. racemosus, M. circinelloides; Syncephalastrum racemosum; Trichoderma koningi, T. lignorum, T. glaucum; Aspergillus (grupo fumigatus, niger, flavus, oryzae); Penicillium (serie decumbens, ramigena, janthinellum, chrysogenum, oxalicum, roqueforti, brevi compactum, commune), Chrysosporium roseum; Cladosporium* sp. y *Helminthosporium* sp.

II. — OBTENCION DE LAS MUESTRAS

Material y técnica

Los aislamientos se realizaron utilizando los medios nutritivos de Sabouraud y Czapek, manteniendo los repiques en medios similares. Se expusieron cápsulas de Petri conteniendo los medios nutritivos indicados estériles y se destaparon en puntos alejados de la presencia humana y de los animales que habitan la zona. Las cápsulas fueron colocadas sobre soportes de madera a 3 m sobre el nivel del suelo o bien sobre rocas que sobresalían en el terreno.

El tiempo de exposición de las placas varió desde 30 minutos a 72 horas; no lográndose, por lo general, contaminación en el tiempo comprendido entre los 30 minutos y las 12 horas. El tiempo de exposición de 48 horas resultó ser el más adecuado para la obtención de esporos, ya que mantener cápsulas por un tiempo mayor de 72 horas resulta inadecuado por la inestabilidad del tiempo (lluvia, nieve, ventisca).

La mayor cantidad de colonias que se obtuvieron en placas expuestas 72 horas al aire fueron 5, previa incubación a temperatura de habitación, siendo la mayoría microhongos filamentosos (figura 1).

Temperatura de cultivo

La temperatura de incubación en campaña varió de 0°C a 20°C; las cepas aisladas presentaron tendencia a desarrollar en forma abundante a temperaturas no mayores de 10°C, especialmente las

bacterias y las levaduras, carácter que con el cultivo a temperatura de habitación (20°C) ha disminuido, como disminuyó también la fuerte pigmentación que presentaron algunas cepas.

Purificación de cepas

Un primer intento de purificación de cultivos se realizó en campaña juntamente con la observación microscópica, coloración de elementos y fotomicrografías.

El método de purificación empleado en el laboratorio fue el de diseminación en placas conteniendo medio de Sabouraud, al que se agregó 100 unidades de penicilina por milílitro de medio y 50 μ gr de estreptomicina por milílitro de medio. También se utilizó, en algunos casos, una solución de ácido cítrico al 10 %, con el objeto de destruir la posible flora microbiana agregada. La conservación de las cepas se realizó en Czapek y en Sabouraud.

Obtención de colonias gigantes

Las cepas han sido sembradas en Czapek y en Sabouraud e incubadas a temperatura de habitación (20°C), procediendo a la lectura de los caracteres macroscópicos de la colonia entre los 10 y los 12 días, de acuerdo con los métodos y técnicas señalados por Raper y Thom (1949), Thom y Raper (1945); para la de los hongos aislados del suelo se ha seguido a Gilman (1959), y para los hongos imperfectos a Barnett (1956).

Cultivos por adhesión

Se utilizó la técnica del cubre-objeto con mosto gelatinado en el que se observaron las características micromorfológicas del micelio, aparato esporífico y esporos.

Preparaciones definitivas

Los cultivos por adhesión fueron montados con Gueguen o con gelatina glicerinada y bordeados con esmalte de uñas.

Procedencia de las muestras

Bahía Esperanza (lat. 63° 24′ S, long. 56° 59′ W). Período de aslamiento: 7 de noviembre 1958 al 19 de febrero 1959. Total de cepas aisladas: 70; estudiadas: 28.

TABLA II

Numeración de las muestras

Ordenación de las muestras por su número de campaña según se citan en el texto

Nº de la muestra		Nº de la muestra	
De campaña	Del Instituto Antártico Argentino	De campaña	Del Instituto Antártico Argentino
CP 70	CE. 55.120	CP 54, 61, 64	CE. 52.134
CP 71	CE. 55.121	CP 38, 55, 65, 69, 74	CE. 55.135
BE 45	CE. 55.122	BE 2, 3, 5, 6, 7, 10, 17, 20	CE. 55.136
BE 19, 32, 57	CE. 55.123	EE 10, 11	CE. 55.137
CP 43, 46, 48, 49	CE. 55.124	CP 8	CE. 55.138
BE 52	CE. 55.125	BE 15, 16	CE. 55.139
CP 4	CE. 55.126	CP 17, 25, 63	CE. 55.140
CP 62	CE. 55.127	CP 41, 79	CE. 55.141
EE 1, 2, 5, 6, 8, 13	CE. 55.128	CP 75	CE. 55.142
EE 18	CE. 55.129	CP 11, 96	CE. 55.143
EE 9	CE. 55.131	CP 28, 39, 56, 57, 84, 87, 93	CE. 55.144
CP 31	CE. 55.151	CP 9	CE. 55.145
CP 42	CE. 55.152	CP 21	CE. 55.146
CP 44	CE. 55.153		
CP 83	CE. 55.154		
CP 66	CE. 55.132		
CP 3, 5	CE. 55.133		
CP 2, 7, 50	CE. 55.147		
CP 32, 45, 47	CE. 55.148		
CP 10, 15, 16, 19, 20 22, 23, 24, 27, 33 34, 35, 51, 52, 53 68, 72, 73, 76, 78 80, 81, 82, 90, 95	CE. 55.149		
BE 4, 9, 13, 14, 22, 31, 34, 39, 51, 53	CE. 55.150		

Estación Científica Ellsworth (lat. 77° 39′ S, long. 41° 02′ W). Período de aislamiento: 23 de diciembre 1959 al 21 de enero 1960. Total de cepas aisladas y estudiadas: 10. Segundo período de aislamiento: 27 de marzo 1961 al 15 de noviembre 1961. Total de cepas aisladas: 61, que se encuentran en estudio.

Cabo Primavera (lat. 64° 10′ S, long. 60° 57′ W), costa de Danco. Período de aislamiento: 15 de diciembre 1960 al 23 de febrero 1961. Total de cepas aisladas y estudiadas: 69.

Numeración de las muestras

El material colectado ha recibido un número de muestra en campaña, precedido de las letras CP (cabo Primavera), BE (bahía Esperanza) y EE (Estación Científica Ellsworth), según su lugar de origen.

La tabla II da la correspondencia de los números de las muestras en campaña con los de catalogación en la colección científica del Instituto Antártico Argentino.

III. — EXAMEN DE LAS MUESTRAS

A) *MUCORACEAE*

1. — Rhizopus Ehrenberg

a) Rhizopus nigricans, Ehrenberg:

Micelio estolonífero, que cubre toda la superficie del medio de Sabouraud, micelio blanco algodonoso, con aspecto de telaraña, y que con el tiempo adquiere un tono gris amarillento, con áreas de color oscuro por la presencia de cabezuelas esporangiales. En mosto gelatinado los esporangióforos se presentan agrupados de a 3-5 ó más, de 0,5 a 4 mm de alto y de 24 a 50 μ de diámetro. Apófisis anchas, cuneiformes; esporangios casi esféricos, de más de 100 μ. Columela hemisférica, de 30 a 60 μ de diámetro; esporos irregulares, ovalados, globosos o esféricos, a veces angulados o aristados, de 6 a 8 μ de diámetro, gris azulados (fig. 2).

Muestra examinada: CP 70, aislada de la nieve.

2. — Mucor Micheli

a) Mucor spinescens, Lendner:

Syn. *Mucor spinosus* van Tieghem.

Micelio en Sabouraud, de aspecto velloso y aterciopelado, del que se levantan esporóforos de color castaño oscuro; micelio de 1 a 2 mm de altura y de unos 10 μ de

diámetro, adelgazándose hacia el esporangio, raramente erectos, a menudo curvados. En mosto gelatinado se observan esporangios globosos, variables en tamaño de hasta 70 μ de diámetro, siendo los más comunes de 64 μ. Esporos ovalados de 8,5 × 8 μ, los más comunes de 6 × 5 μ, coloreados de castaño amarillento. Columela a veces aovada o piriforme, de 28 μ de largo, que no se deprime por la ruptura de la membrana peridial (fig. 3). No se observaron zigosporos.

Muestras examinadas: CP 71, BE 45. Aisladas del aire.

b) *Mucor racemosus* Fresenius:

Colonia gigante en Sabouraud que cubre toda la superficie del medio, aspecto algodonoso, color gris perla, con numerosas cabezuelas negruzcas, reverso gris blanquecino. Esporangióforos erectos, color amarillo castaño, ramificado en forma irregular y dispuestos en grupos. Todas las ramas terminan en un esporangio de diferentes medidas y esporangiolos de disposición simpodial, algunos de ellos de aspecto circinado. El micelio es abierto, con fuerte olor alcohólico en Sabouraud. En mosto gelatinado se observa un micelio continuo que encierra vesículas aovadas, pigmentadas de castaño claro. Columela piriforme o esférica, de 16 × 12,8 μ en su parte más ancha, dejando ver restos del collarete. Esporos pigmentados, de castaño claro, predominando la forma ovalada, los más comunes de 6,4 × 5,6 μ, observándose algunos de 9,6 × 8 μ.

Muestras examinadas: BE 19, 32 y 57. Aisladas del aire.

c) *Mucor circinelloides* van Tieghem:

Syn. *Mucor echinulatus* Paine.

Micelio en Sabouraud, de 1 cm de altura, del que se levantan esporangióforos simpodiales, con ramificaciones a veces curvadas, pero que terminan siempre en un solo esporangio. Ramas secundarias variables en longitud. En

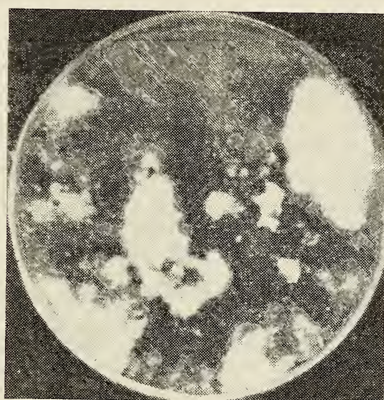


Fig. 1. — Aspecto que presenta una placa (7 días de incubación)

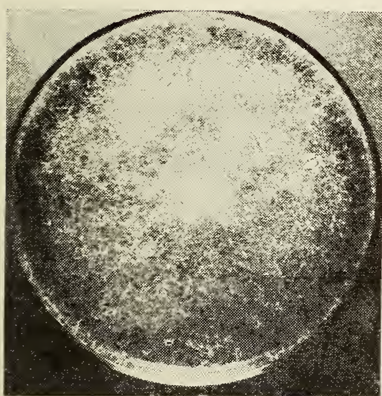
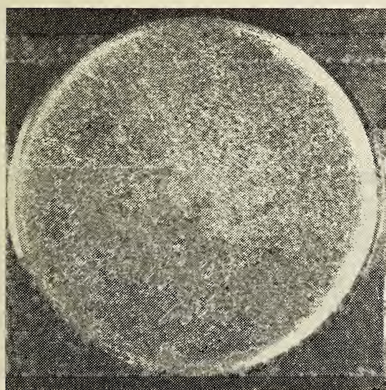




Fig. 2. — Colonia gigante y esporangio roto de *Rhizopus nigricans*



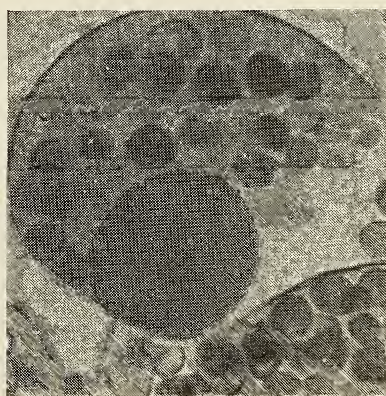


Fig. 3. — Colonia gigante y esporangio de *Mucor spinescens*

mosto gelatinado los esporangios se observan globosos, de color gris, de hasta 80 μ de diámetro, con algunas formas de menor tamaño y otras que pueden llegar hasta 140 μ. Columela libre, hemisférica, esférica u oval, incolora, lisa. Esporos globosos o elípticos, de 4,7 × 3,5 μ. Clamidosporos lisos, incoloros, dispuestos a lo largo de los filamentos. Micelio, con el tiempo de aspecto velloso, gris perla, con cabezuelas negruzcas, que cubre toda la superficie del cultivo.

Muestras examinadas: CP 43, 46, 48, 49 y BE 52. Aisladas del aire.

B) *CEPHALIDACEAE*

3. — SYNCEPHALASTRUM Schroeter

a) Syncephalastrum racemosum (Cohn) Schroeter:

Sabouraud: colonia gigante, micelio algodonoso, gris plomizo. Fructificación en cabezuelas sobre la pared de la cápsula. Micelio condensado y dispuesto en forma radial, al principio de color blanco, luego verdoso, elevándose hasta 7 mm. *Mosto gelatinado:* esporangióforo robusto, no ramificado al principio, pero sí después, en forma abundante y con disposición lateral, algo curvado (fig. 4). Conidióforos claviformes, de 11,2 × 3,5 μ en su parte distal, que es más ancha. Conidióforos inmaduros, no tabicados, y los maduros con tabiques que originan de 3 a 5 esporos más o menos rectangulares, globosos, de más o menos 11,5μ, y los más pequeños de 4 × 3,5 μ: éstos suelen ser más numerosos y de tamaño irregular cuando la colonia es vieja. Esporos de color castaño claro a gris amarillento cuando se los observa agrupados.

Muestra examinada: CP 4. Aislada del aire.

C) *MONILIACEAE*

4. — TRICHODERMA (Persoon) Harz

a) Trichoderma koningi Oudemans:

Sabouraud: colonia gigante, de aspecto flocoso, abierta, blanca al comienzo, tomando una coloración verde a los 4 o 5 días. Hifas tabicadas hialinas. *Mosto gelatinado:* conidióforo erecto, dispuesto en forma alternada u opuesta en el micelio aéreo; no mayores de 25 × 3 μ, ramificado 2 ó 3 veces; vesícula de la fructificación de más de 10 μ de diámetro. Esporo ovalado o elíptico, de 3-5 μ de largo por 1.8 - 3.2 μ de ancho, hialino (fig. 5).

Muestra examinada: CP 62. Aislada del aire.

b) Trichoderma lignorum (Tode) Harz:

Sabouraud: colonia abierta, con el centro más denso de

color verde oscuro, con islotes de micelio blanquecino. Colonia gigante, de unos 7 cm de diámetro, vellosa, reverso blanquecino. *Mosto gelatinado:* conidióforos tabicados de hasta 60 × 3 μ, ramificados. Esporo globoso u ovalado, liso, de 3,8 × 3,2 μ. Cabeza conidial de 10 μ de alto.

Muestras examinadas: EE 1, 2, 5, 6, 8 y 13. Aisladas del aire.

c) Trichoderma glaucum Abbott:

Syn. *Trichoderma flavus* Abbott.

Sabouraud: colonia gigante, de micelio rampante, de aspecto acartonado, fuertemente adherido al substrato, de color blanco grisáceo a gris amarillo. Superficie mamelonada, con bordes festoneados; reverso gris amarillento. *Mosto gelatinado:* micelio tabicado hialino, de 3 a 6 μ de diámetro. Conidióforos irregularmente ramificados,

alternos u opuestos, de más de 60 μ de alto × 3 μ de diámetro. Cabeza conidial esférica de 6 a 10 μ. Esporo liso, hialino, ovalado, de 6 × 4 μ, por lo general de 4 × 3 μ.

Muestra examinada: EE 18. Aislada del aire.

5. — Aspergillus (Micheli) Corda

a) Grupo fumigatus.

Czapek: colonia gigante, de 4 cm de diámetro, micelio aterciopelado verde amarillento, luego pulverulento, bordes irregularmente festoneados. *Mosto gelatinado:* conidióforo corto, de unos 180 × 5 μ, vesícula piriforme de 14 × 10 μ. Esterigmas en una sola hilera, de 6.5 μ de largo, con fialides de 9 μ de largo. Esporos esféricos, rugosos, de 3,5 μ.

Muestra examinada: EE 9. Aislada del aire.

b) Grupo niger

Czapek: colonia gigante, de 4,5 cm, micelio al principio blanco y luego negruzco por la fructificación, reverso blanquecino. Cabezas conidiales de aspecto negruzco, que resaltan por contraste (fig. 6). *Mosto gelatinado:* conidióforo liso, de más de 250 × 4 μ; vesícula esférica de más de 32 μ de diámetro; esterigmas dispuestos en dos hileras, la primera robusta, de unos 6 μ de largo; la segunda más fina, de unos 11 μ. Esporos pigmentados en castaño oscuro, rugosos, esféricos, o bien ovalados, de 4 μ de diámetro.

Muestras examinadas: CP 31, 42, 44 y 83. Aisladas de la nieve.

c) Grupo flavus oryzae

Czapek: colonia gigante, de 3,5 cm de diámetro, micelio blanco rosado, con penachos verde amarillento y pigmento difusible rosado. No se observaron peritecios. *Mosto gelatinado:* conidióforo liso, de más o menos 500 μ, ve-

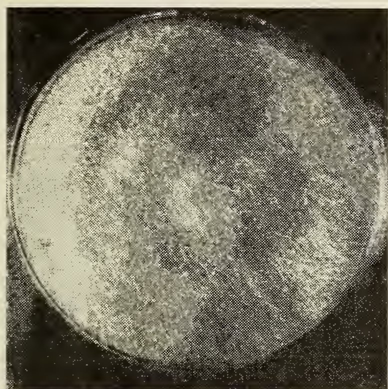
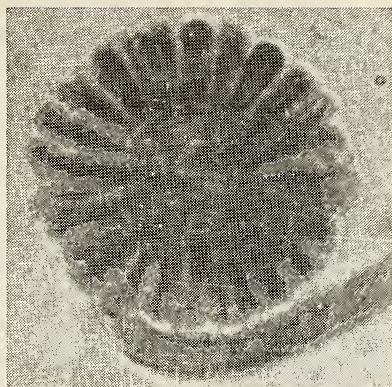



Fig. 4. — Colonia gigante y esporangióforo de *Syncephalastrum racemosum*

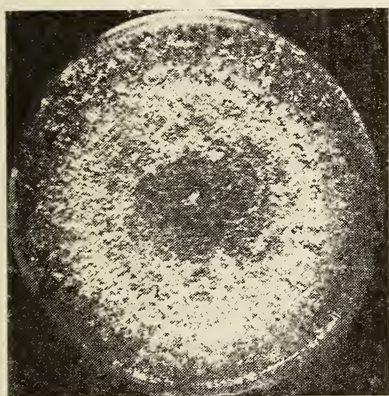



Fig. 5. — Colonia gigante, coniodóforo y conidias de *Trichoderma koningi*

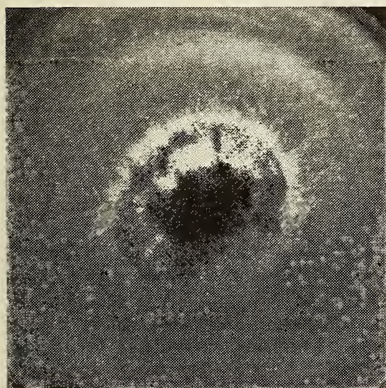
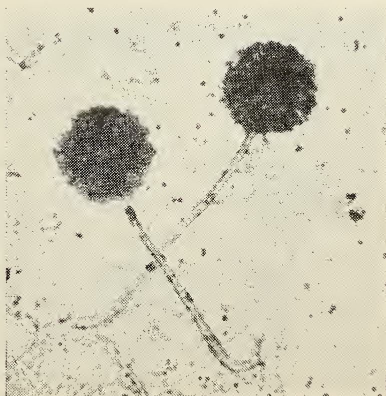



Fig. 6. — Colonia gigante y cabezas conidiales de *Aspergillus* grupo *niger*

sícula lisa, ovalada, de 20 μ de diámetro. Esterigmas dispuestos en dos serie, la primera de 7 μ y la segunda de 9 μ. Esporos esféricos, rugosos, de 3-4 μ.

Muestra examinada: CP 66. Aislada de la nieve.

6. — Penicillium Link

a) Penicillia monoverticillata:

a-1. — *Serie decumbens*

Czapek: colonia gigante ovalada de 5 × 3 cm, aterciopelada, de color verdoso, plana, luego pulverulenta, reverso blanquecino. *Mosto gelatinado:* conidióforo liso de más de 80 μ de largo; fialides en número de 4 a 8, de 12 μ de largo. Esporos lisos, esféricos, de 2,5 μ (fig. 7).

Muestras examinadas: CP 3 y 5. Aisladas del aire.

a-2. — *Serie ramigena*

Czapek: colonia gigante ovalada, de 6 × 4 cm, de color verde, aterciopelada, con surcos radiados que parten del centro; reverso blanco amarillento a castaño claro. *Mosto gelatinado:* conidióforo liso o ligeramente rugoso, de 2 a 4 μ de diámetro, métulas lisas o ligeramente rugosas, de 11 a 20 μ de largo. Fialides 3-5 por métula, de 11 μ de largo. Esporos lisos, ovales, de 3 × 2,5 μ.

Muestras examinadas: CP 54, 61 y 64. Aisladas del aire.

b) Penicillia biverticillata asymmetrica divaricata

b-1. — *Serie janthinellum*

Czapek: colonia gigante, de 5 cm de diámetro, color verde oscuro, aterciopelada, con círculos concéntricos y pliegues radiados, bordes irregularmente festoneados; reverso blanco amarillento. Pigmento difusible amarillo rojizo. *Mosto gelatinado:* conidióforo rugoso, de más de 500 μ de largo × 2-3 μ de diámetro; métulas en dos series, la primera de 10 μ y la segunda de 13-20 μ; fialides de 12 μ. Esporos ovalados, lisos, de 3,5 × 3 μ (fig. 8).

Muestras examinadas: CP 38, 55, 65, 69 y 74; BE 2, 3, 5, 6, 7, 10, 17 y 20; y EE 10 y 11. Aisladas del aire.

c) *Penicillia biverticillata asymmetrica velutina*

c-1. — *Serie chrysogenum*

Czapek: colonia gigante, de 7 cm de diámetro,, pulverulenta, plana, verde oscura, bordes festoneados blanco grisáceo, superficie con depresiones concéntricas y radiadas; reverso blanco verdoso. *Mosto gelatinado:* conidióforos mayores de 100 μ × 3-4 μ, dos métulas rugosas de 12 Fialides 3-5, de 8 μ. Esporos lisos, esféricos, de 3 μ.

Muestra examinada: CP 8. Aislada de la nieve.

c-2. — *Serie oxalicum*

Czapek: colonia gigante, de 4 cm, aterciopelada, de color verde azulado, lisa, con un fino halo gris perla; bordes regulares, reverso incoloro. *Mosto gelatinado:* conidióforo liso, de más de 200 μ, con dos series de métulas lisas, de 14 μ la primera y de 13 μ la segunda, que llevan 3-5 fialides de 11 μ. Esporos lisos, ovales, de 4 × 3,2 μ.

Muestras examinadas: BE 15 y 16. Aisladas del aire.

c-3. — *Serie roqueforti*

Czapek: colonia gigante, de 4 cm, aterciopelada, con la superficie cubierta de finas gotas de agua, parte central y bordes elevados; reverso blanco amarillento. *Mosto gelatinado:* conidióforo rugoso, corto, de más o menos 100 × 3 μ, con dos métulas rugosas de 10 μ y fialides de igual longitud. Esporos en su mayoría esféricos, de 3,0 μ.

Muestras examinadas: CP 17, 25 y 63. Aisladas del musgo.

c-4. — *Serie brevi-compactum*

Czapek: colonia gigante, de 4 cm, aterciopelada, de color verde grisáceo, plegada radialmente y cubierta por finas gotitas de agua; bordes blanquecinos, festoneados; reverso blanco amarillento. *Mosto gelatinado:* conidióforo erec-

to, rugoso, de más de 300 μ × 2,5 - 3,5 μ, con dos ramas de métulas rugosas, las primarias de 20 μ y las secundarias de 12 μ. Fialides: 3-5 de 17 μ. Esporos lisos, esféricos, de 3 μ.

Muestras examinadas: CP 41 y 79. Aisladas del aire.

d) Penicillia biverticillata asymmetrica lanata

d-1. — *Serie commune*

Czapek: colonia gigante, de 6 cm. de color verde azulado, aterciopelada, con el centro acuminado y los bordes gris perla; reverso blanco amarillento. *Mosto gelatinado:* conidióforo menor de 500 μ, ligeramente punteado, con dos métulas lisas, de 13 μ, que llevan 3 ó más fialides de 16 μ. Esporos lisos, ovales, de 4 × 3.5 μ.

Muestra examinada: CP 75. Aislada de la nieve.

e) Penicillia biverticillata asymmetrica fasciculata

e-1. — *Serie expansum*

Czapek: colonia gigante, de 4 cm, color verde, aterciopelada, con una zona periférica blanca, pulverulenta (cuando vieja varía el color al castaño claro). *Mosto gelatinado:* condióforo rugoso, de más de 300 × 4 μ, con dos ramas también rugosas, una de 16 y la otra de 21 μ, con dos métulas lisas, de las que parten 3-5 fialides por métula, éstas de 13 μ. Esporos lisos, esféricos, pigmentados en castaño claro, de 3 - 3,5 μ.

Muestras examinadas: CP 11 y 96. Aisladas de la nieve.

7. — CHRYSOSPORIUM Link

a) Chrysosporium pannorum (Link) Hughes.

Syn.: *Aleurisma carnis* (Brooks y Hansford) Bisby.
Sporotrichum carnis Brooks y Hansford.

Sabouraud: micelio de color gris amarillento, con el tiempo amarillo anaranjado, de aspecto aterciopelado. *Mosto*

gelatinado: conidióforo poco diferenciado, corto, de más o menos 6,4 × 1 μ, piriforme, simple o ramificado, con un esporo terminal o lateral, con una faceta plana en el punto de inserción (aspecto de aleuria), ovalado o piriforme, de 2,5 × 2,4 μ, a veces más largos, 3,2 × 2,5 μ, dispuestos en forma alterna o verticilada, siendo en su mayor parte sésiles. Hifas hialinas de 1-2 μ de diámetro, septadas.

Muestras examinadas: CP 28, 39, 56, 57, 84, 87 y 93. Aisladas del suelo.

b) Chrysosporium roseum (Link)

Syn.: *Sporotrichum roseum* (Link).

Sabouraud: colonia gigante, de color amarillo verdoso, micelio rampante sobre la superficie, aterciopelado y con gotas de agua. *Mosto gelatinado:* conidióforos cortos que terminan en 2-3 fialides, que llevan cada una un esporo ovalado de 4 × 3 μ, de color castaño rojizo, liso.

Muestra examinada: CP 9. Aislada de la nieve.

c) Chrysosporium verrucosum Tubaki

Sabouraud: micelio al comienzo blanco, volviéndose luego verde grisáceo, con el reverso castaño oscuro. *Mosto gelatinado:* conidióforo poco diferenciado, solitario, ramificado en forma irregular, a menudo verticilado lateralmente. Conidias tipo aleurias, terminales, aovadas, o en forma de pera, verrucosas, de 3-5 × 2,5 a 3 μ, hialinas o pálidamente coloreadas (fig. 9). Conidias que a veces originan tubos de germinación que dan lugar a otras conidias.

Muestra examinada: CP 21. Aislada del suelo.

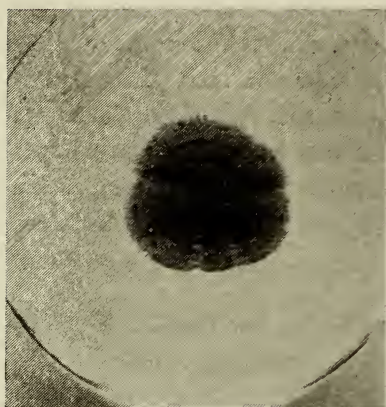



Fig. 7. — Colonia gigante y fructificación típica de *Penicillium* sp. (serie *decumbens*)

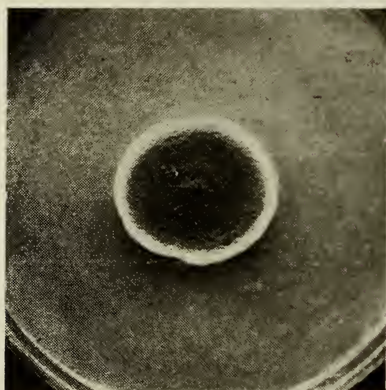



Fig. 8. — Colonia gigante y fructificación típica de *Penicillium* sp. (serie *janthinellum*)

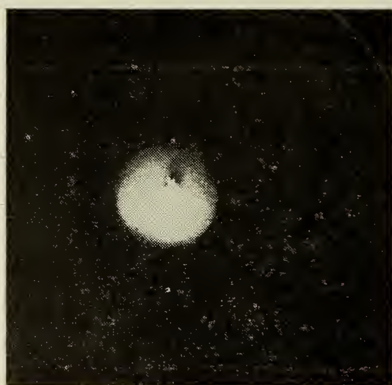
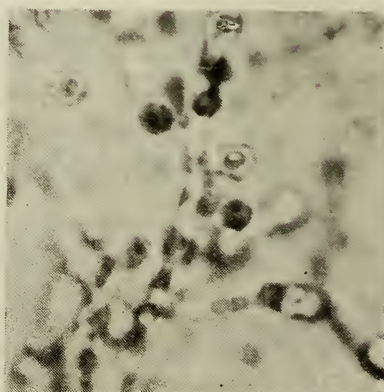



Fig. 9. — Colonia gigante, conidióforos y conidias de *Chrysosporium verrucosum*

8. — Cladosporium Bonorden

a) Cladosporium sp.

Czapek: colonia gigante, de 3,5 cm, de aspecto aterciopelado, verde negruzco, micelio profundo, abundante, de color negro; reverso del mismo color, que deja ver surcos que se forman en el anverso. *Mosto gelatinado:* conidióforos de 3,5 μ de diámetro, fragmentados, castaños, con una faceta proximal y dos distales articuladas. Conidias globosas, ovoides, de pared gruesa, con bordes lisos, pigmentadas, de $7 \times 3{,}5$ a $10 \times 3{,}5$ μ (fig. 10).

Muestras examinadas: CP 2, 7 y 50. Aisladas del musgo.

9. — Helminthosporium Link

a) Helminthosporium sp.

Czapek: colonia aterciopelada, de 7 cm, color negro brillante, reverso del mismo color. *Mosto gelatinado:* conidióforos robustos, erectos, con la porción distal geniculada dos o más veces, donde se insertan esporos en forma alterna hacia uno y otro lado, en diferentes niveles. Micelio pigmentado, tabicado, de 5 μ. Esporos alargados, con 3-5 tabiques transversales pigmentados de castaño claro con bordes rugosos, de 28×13 μ. Los esporos inmaduros no tienen tabiques y son incoloros, no mayores de 11 μ (fig. 11).

Muestras examinadas: CP 32, 45 y 47. Aisladas de la nieve.

IV. — MICELIO ESTERIL

Dentro de esta denominación se han incluído 35 cepas aisladas del aire en bahía Esperanza, y del suelo, musgo, nieve y aire en cabo Primavera, en las cuales no fue posible obtener fructificación a pesar de habérselas cultivado en diferentes medios nutritivos: Sabouraud, Czapek, mosto gelatinado, granos (trigo, cebada, centeno, cáñamo, avena), además de otros enriquecidos con hidroli-

zados enzimáticos de proteínas y vitaminas. La mayor parte de estas cepas presentaban un fino micelio continuo hialino, mientras que en otras el micelio es grueso, tabicado, pigmentado. En algunas se observa un pigmento difusible variable en color, siendo común encontrar grasa como elemento de reserva.

Czapek y *Sabouraud:* las colonias gigantes se desarrollan formando micelios vellosos, aterciopelados o lanosos (fig. 12), generalmente abundantes, pero en otros casos dispersos, en forma de tela de araña, o presentarse como micelio profundo o aéreo, elevado sobre la superficie. Ciertas cepas muestran tendencia a desarrollar un micelio sumergido cuando la temperatura de incubación se aleja del punto óptimo, produciendo un micelio aéreo normal cuando se lo lleva a la temperatura de laboratorio.

Muestras examinadas: CP 10, 15, 16, 19, 20, 22, 23, 24, 27, 33, 34, 35, 51, 52, 53, 68, 72, 73, 76, 78, 80, 81, 82, 90 y 95: BE 4, 9, 13, 14, 22, 31, 34, 39, 51 y 53. Aisladas del aire, nieve, suelo y musgos.

CONCLUSIONES

Sobre un total de 214 cepas de microhongos aislados, 70 correspondieron a bahía Esperanza, 71 a la Estación Científica Ellsworth y 73 a Cabo Primavera; de las cuales 107 han sido estudiadas en el presente trabajo.

Las conclusiones a que hemos llegado son las siguientes:

1° Se han encontrado varios géneros y especies de hongos que no figuran citados en la bibliografía micológica antártica: *Rhizopus nigricans, Mucor spinescens, M. racemosus, M. circinelloides; Syncephalastrum racemosum; Trichoderma koningi, T. lignorum, T. glaucum; Aspergillus (grupo fumigatus, niger, flavus oryzae); Penicillium (serie decumbens, ramigena, janthinellum, chrysogenum, oxalicum, roqueforti, brevi compactum, commune); Chrysosporium roseum; Cladosporium* sp. y *Helminthosporium* sp.

2° Los géneros y especies señalados en el presente trabajo son en su mayor parte cosmopolitas o de una amplia distribución geográfica, y no desarrollan micelio en el ambiente por falta de substratos naturales y temperatura adecuada.



Fig. 10. — Colonia gigante, conidióforo y conidias de *Cladosporium* sp.

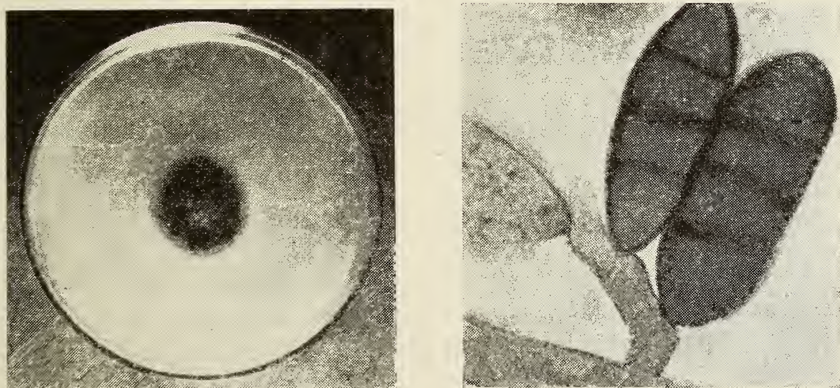


Fig. 11 — Colonia gigante, conidióforo y conidias de *Helminthosporium* sp.

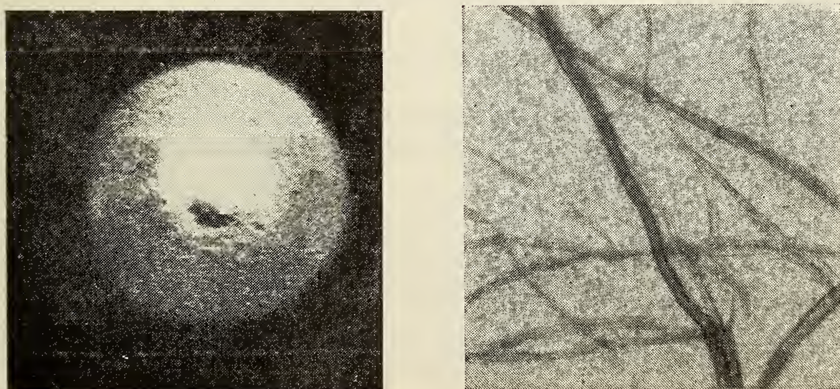


Fig. 12. — Colonia gigante y *micelio tabicado estéril*

3° La mayor cantidad de micelios estériles correspondieron a muestras de suelo y de musgos.

4° Los microhongos filamentosos se desarrollaron a temperatura variable entre 0 y 25°C, mientras que las levaduras y bacterias mostraron al comienzo tendencia a desarrollar entre 0 y 10°C, para adaptarse después a la temperatura de laboratorio.

5° La flora micológica está representada por un número escaso de géneros; siendo muy abundante la cantidad de individuos de la misma especie encontrados en el análisis de las muestras: del total de microhongos examinados, 35 cepas correspondieron a micelios estériles y 15 al *Penicillium* de la serie *janthinellum*, que resultó ser la más frecuente en las muestras estudiadas.

6° La mayor cantidad de colonias se obtuvo en cápsulas expuestas al aire entre 24 y 72 horas; las que se expusieron menos de 12 horas resultaron casi siempre negativas, lo que nos da una idea de la pequeña cantidad de esporos contenidos en el aire antártico en relación con la de otras regiones del globo cálidas o templadas.

RECONOCIMIENTO

Agradecemos al Dr. Pablo Negroni las útiles sugerencias que nos hiciera durante la realización del presente trabajo, y al Dr. J. S. Bunt el envío de la lista sistemática de las especies de microhongos correspondientes a la isla Macquarie.

BIBLIOGRAFIA

Barnett, H. L. 1956. Illustrated Genera of Imperfect Fungi. — *Burgess Publishing Co.* Minneapolis.

Bunt, J. S. 1955. A Note on the Faecal Flora of some Antarctic Birds and Mammals at Macquarie Island. — *Proceedings of the Linnean Society*, vol. 80, part. 1, p. 44, Sydney.

Bunt, J. S. 1955. Comunicación personal.

Corte, A. 1960. Yeast-shaped Fungi in the Antarctic (resumen). — *Antarctic Symposium, Buenos Aires, Monographie nº 5. Union Géodésique et Géophysique Internationale*, p. 85, Paris.

Corte, A. y Daglio, C. A. N. 1962. A Mycological Study of the Antarctic Air (resumen). — *S. C. A. R. Bulletin*, nº 12, p. 127, Cambridge.

Ekelöf, E. 1908. Bákteriologische Studien während der Schwedischen Südpolar Expedition (1901-1903). W. — *Erg. der Schwed. Südpolar Expedition* 1901-1903, vol. 4, part. 7, p. 1. Stockholm.

Gilman, J. C. 1959. A Manual of Soil Fungi. — *Iowa State University*, Iowa.

Kelly, C. D. 1954. The Cryptogamic Flora of the Arctic. IV. Bacteria. — *Botanical Review*, vol. 20, nº 617, p. 417. Lancaster.

McLean, L. 1918. Bacteria of Ice and Snow in Antarctica. — *Nature*, vol. 102, p. 35. London.

Raper, K. B. y Thom, C. 1949. A Manual of the Penicillia. — *Williams and Wilkins*. Baltimore.

Sieburth, J. McN. 1959. Estudios Microbiológicos sobre Animales Antárticos. — *Contribución del Instituto Antártico Argentino nº 45*. Buenos Aires.

Thom, C. y Raper, K. B. 1945. A Manual of the Aspergilli. — *Williams and Wilkins*. Baltimore.

Tsiklinsky, Mlle. 1908. La Flore Microbienne dans les Régions du Pôle Sud. — *Expédition Antarctique Française*, 1903-1905. Paris.

Tubaki, K. 1961. Notes on some Fungi and Yeasts from Antarctica. — *Antarctic Record nº 11, Special Publication of the Antarctic Symposium in Tokyo*, 1960, p. 161. Tokyo.

Tubaki, K. 1961. On some Fungi Isolated from the Antarctic Materials. — *Special Publications From the Seto Marine Biological Laboratory*, Sirahama, Wakayamaken. Tokyo.

UNA CORRELACION METEOROLOGICA EN EL SUR *

Por el Capitán de Navío (RS) EMILIO L. DIAZ

El estudio estadístico del comportamieneto de las variables meteorológicas es una de las herramientas utilizables para determinar características de los mecanismos atmosféricos.

Con tales propósitos hemos emprendido, últimamente, una investigación sobre posibles vinculaciones entre las variaciones de la presión al nivel del mar en el centro argentino y las variaciones en la región austral de nuestro país, esto es, Antártida, mares circunvecinos y región patagónica.

Años atrás, en trabajos anteriores, aparecido uno en la revista "Meteoros" y en otros presentados al Simposio Internacional Antártico, que tuvo lugar en Buenos Aires a fines de 1959, pudimos encontrar, en el primer caso, un medio para separar, en las oscilaciones de la presión en las estaciones argentinas, los factores de perturbación que provienen del Pacífico, de los factores originados en las causas regionales y de la atmósfera superior.

En las investigaciones mencionadas en segundo término, habíamos comprobado que ciertas evoluciones, en la parte sudamericana argentina, eran acompañadas y seguidas por evoluciones especiales en los mares que se extienden al sur y al oeste del Cabo de Hornos.

Brevemente expuesto, el hallazgo consistía en que cuando ocurría un área de baja presión en la zona mediterránea, acompañada de presiones altas en la Tierra del Fuego, cinco días después se formaba una baja barométrica al sudoeste del Cabo de Hornos,

* (Conferencia pronunciada en la Sociedad Científica Argentina el 12/IX/63)

lo que implicaba una intensificación de los vientos del oeste en el Pacífico (fig. 1).

Nuestra investigación actual, que está en desarrollo, estriba en la búsqueda de correlaciones entre las variaciones de la presión en la zona mediterránea, producidas por causas regionales y/o de la atmósfera superior, es decir, eliminando los agentes perturbadores que vienen del oeste, y las variaciones posteriores en América del Sur y Antártida, cubriendo desde el trópico hacia el sur.

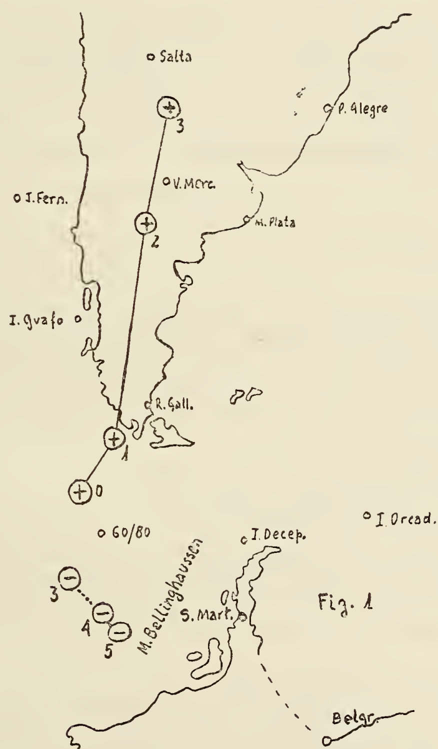


Fig. 1

Hemos tomado a Villa Mercedes, San Luis, como estación representativa de la región mediterránea. Los cómputos fueron efectuados para el período abril a septiembre, inclusive, de los años 1955, 1956, 1958, 1960 y 1961. Disponemos, así, de cinco series de valores, ya que cada año fue analizado separadamente.

Una vez calculados los apartamientos de la presión al nivel del mar en V. Mercedes, respecto de la media del mes, se los corrigió por:

—propagación de perturbaciones desde el Pacífico;

—el efecto dinámico que ejerce la Cordillera de los Andes al interponerse al flujo del aire desde el oeste, y

—el efecto de persistencia, de un día para el otro, que se observa en las anomalías de la presión.

De esta manera nos quedaron las anomalías remanentes, es decir, la parte que se debe a factores regionales.

Debo confesar que existía una idea subyacente en todo esto: la zona que se extiende entre los Andes y las serranías de Córdoba y San Luis es de cielos claros en la época fría del año, y la misma, tal vez, pudiera acusar acciones producidas por variaciones de la radiación solar, no obstante el efecto de pantalla que la atmósfera ejerce sobre la mayoría de tales radiaciones.

El análisis, practicado en base a las mediciones de la radiación solar, efectuadas por el observatorio astrofísico de la Smithsonian Institution, mediciones que también son afectadas por el referido efecto de pantalla de la atmósfera, arroja los resultados que muestra la figura 2, determinados en base a los períodos de abril a septiembre de los años 1935, 1936, 1937, 1938 y 1939, y que en concreto significan:

a) Los máximos de radiación solar se vinculan, de manera simultánea, con un pequeño seno en las anomalías significativas de la presión remanente de V. Mercedes. El pico que ocurre cuatro días después será materia de investigación en el futuro.

b) Los mínimos de radiación no presentan relaciones de mayor significación con la presión remanente en V. Mercedes.

c) El análisis de las anomalías significativas de la radiación solar, precedentes a los mínimos de las anomalías remanentes de la presión en V. Mercedes, corrobora la existencia de una vinculación, aunque pequeña.

d) Las oscilaciones de la presión en Río Gallegos (Santa Cruz) presentan una ligazón bastante marcada con los máximos de radiación solar. La correlación es más débil para los mínimos.

Lo expresado significa que las oscilaciones de la radiación solar ejercen influencia sobre las anomalías de la presión, que esta influencia no es directa, que depende de la región de que se trate y que está afectada por las perturbaciones en marcha, que las accio-

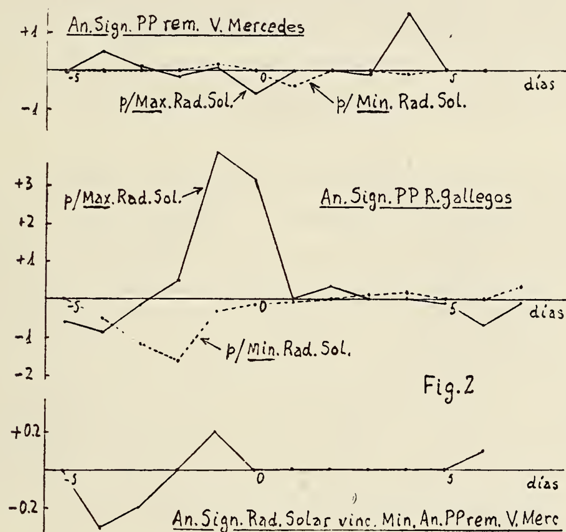


Fig. 2

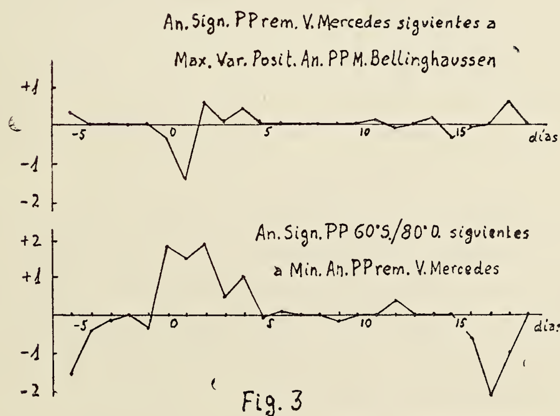


Fig. 3

nes inversas no implian efectos opuestos sino diferentes y que los resultados sufren la incertidumbre de las mediciones de la mencionada radiación solar.

El siguiente paso residió en buscar la existencia de vinculaciones entre las oscilaciones de la presión de las diversas regiones

consideradas (abril a septiembre de 1955, 1956, 1958, 1960 y 1961). En la figura 3 se muestran las anomalías significativas remanentes de la presión en V. Mercedes, siguientes a un máximo de variación diaria positiva en el Mar de Bellinghaussen (media móvil de 3 días del promedio de las observaciones en el punto latitud 60° sur, longitud 80° oeste, isla Decepción y base General San Martín); puede verse allí el seno resultante, que equivale al efecto de la radiación solar, aunque más marcado y defasado en un día.

El caso inverso fue estudiado, tomando los mínimos de las anomalías remanentes en V. Mercedes y calculando las anomalías significativas de la presión siguientes en el punto 60° sur, 80° oeste, ubicado al noroeste del Mar de Bellinghaussen. Los períodos de observación fueron los ya indicados, considerando aquí las anomalías barométricas respecto de la media del mes y no las variaciones diarias. En la misma figura 3 puede notarse que la ocurrencia del mínimo en V. Mercedes es acompañado y seguido por presiones más altas que lo normal en el punto antes mencionado y que, 17 días después, aparece, en su curva, un pico negativo de cierta consideración.

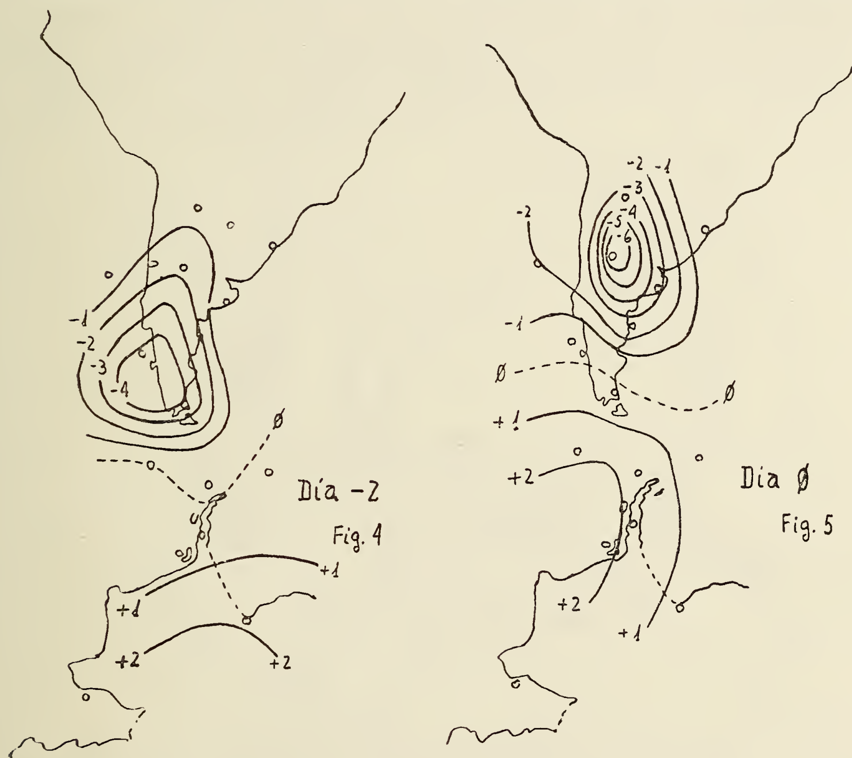
La aparición de este pico negativo, luego de 11 días de "calma" en la curva (entre los días 5 y 15), llamó la atención y nos decidimos a investigarlo. Debemos aclarar aquí que éste es un resultado estadístico y no quiere decir que ocurra en todos los casos, sino que son más frecuentes, en ese día, las presiones bajas que las altas (en nuestra circunstancia en el 62 % de las veces).

Antes de proseguir creo conveniente indicar qué entendemos por anomalía significativa. Si disponemos de varias series de observaciones, tendremos, para cada día determinado, diferentes resultados provenientes de las series. Si promediamos directamente, lograremos un número, pero este número, en sí, no dará una idea del grado de confianza que merece.

Calculamos entonces lo que llamamos el coeficiente de significación, que mide el grado de aglutinación de los resultados en torno de su valor medio. Si todos los valores son iguales, el coeficiente es 1,0; si la dispersión es grande, el coeficiente es cero.

El producto de la anomalía promedio obtenida, por el coeficiente de significación, da la anomalía significativa.

Pero volvamos a nuestra investigación. De la curva de las anomalías remanentes de la presión en V. Mercedes, esto es, una vez eliminados los factores perturbadores que vienen del Pacífico y el efecto de persistencia, se seleccionaron las fechas de los mayores apartamientos negativos. Con esa fecha como base y desde 5 días antes hasta 19 días después, computamos las anomalías baro-

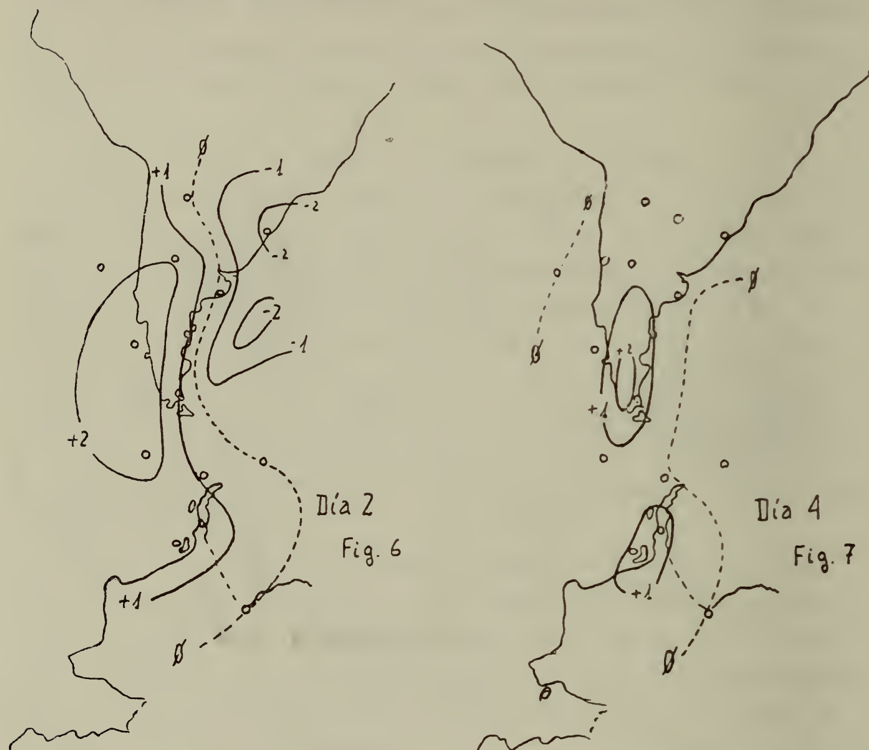


métricas, para cada año del estudio, en un conjunto de estaciones que cubren toda la extensión geográfica ya citada (fig. 1). Estas estaciones son: Salta, Porto Alegre, isla Juan Fernández, Villa Mercedes, Mar del Plata, isla Guafo, Río Gallegos, el punto 60° sur, 80° oeste, isla Decepción, islas Orcadas, Base Gral. San Martín y Base Gral. Belgrano.

Los resultados de todos los años utilizados (1955, 1956, 1958, 1960 y 1961) fueron analizados entre sí, calculándose los coeficientes de significación y, con éstos, las anomalías significativas.

El estudio de lo obtenido proporcionó comprobaciones interesantes (figs. 4 a 9). El primero se refiere a que poco antes del

mínimo negativo regional sobre la zona mediterránea (días -2 y -1), se produce un crecimiento de la presión atmosférica en el continente antártico, dando lugar a un área de alza que se desplaza hacia el norte por sobre el mar, al oeste de la península Antártica, llegando a ocupar la región patagónica el día 3.



El segundo punto, y que confirmó el hallazgo mencionado, es la aparición en el Mar de Bellinghaussen, al sudoeste de la Tierra del Fuego, de un área de presiones inferiores a la normal, 17 días después del mínimo regional en la zona mediterránea argentina (fig. 9). Las presiones se encuentran por debajo de la media, en dicho mar y día, en el 58 % de los casos.

No disponemos de explicación para este fenómeno. Para el primero, es decir, la elevación de la presión en la Antártida, coincidente con el mínimo regional en V. Mercedes, podemos suponer que se trata de un reajuste del campo barométrico, originado por causas que en la región mediterránea se ponen en evidencia a

través de dicho mínimo, pero, para el área depresionaria que se manifiesta 17 días después en el Mar de Bellinghaussen, resulta difícil establecer una hipótesis.

La evolución de las anomalías significativas de las temperaturas en Rosario denota una buena correlación con las anomalías del gradiente longitudinal (norte-sur), determinado en base a las oscilaciones en Porto Alegre y en V. Mercedes, siendo las temperaturas superiores a la normal cuando el gradiente intensifica los vientos del norte, e inferiores cuando el flujo del sur es incrementado, cosa de esperar en cada caso.

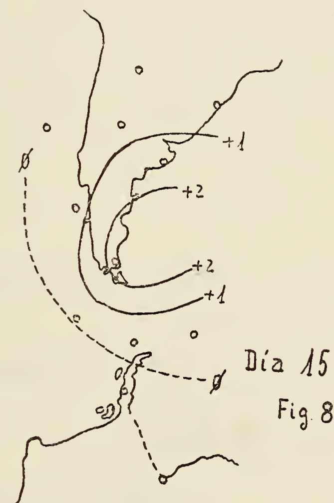


Fig. 8

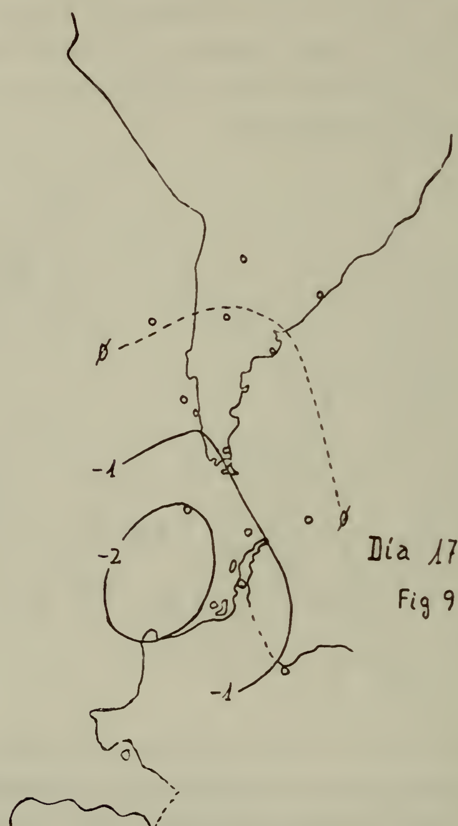
Con el fin de estudiar si las circunstancias iniciales del campo barométrico podían ayudar en la previsión del estado de la presión en el Mar de Bellinghaussen el día 17, se seleccionaron todos los casos de anomalías negativas $\overline{<}$ — 4 mb. y de anomalías positivas $\overline{>}$ + 4 mb. en tal fecha.

Para dichas circunstancias se calculó luego la marcha de las anomalías significativas de la presión en isla Juan Fernández, Río Gallegos, Mar de Bellinghaussen y Gral. Belgrano.

Como es dable ver en la figura 10*a*, Juan Fernández ofrece una evolución inicial ligeramente diferente para las dos circunstancias antes expresadas. El mínimo tiene lugar tres días antes del mínimo en las anomalías remanentes en V. Mercedes, cuando las pre-

siones en el Mar del Bellinghaussen son altas 17 días después, siendo los mínimos simultáneos para los casos de barómetro bajo. 17 días más tarde, en el mar nombrado.

Río Gallegos, cerca del estrecho de Magallanes, muestra una posición diferente del pico positivo, según sean los apartamientos



del día 17 en el Bellinghaussen; si son superiores a la normal, el máximo ocurre el día 1; si son inferiores, el día 4.

La evolución en el Mar de Bellinghaussen (fig. 10 *b*), no presenta grandes particuaridades para las condiciones iniciales y solamente comienza a diferir a partir de los 14 días después del mínimo en V. Mercedes.

General Belgrano, en los 78° sur, en el continente antártico, ofrece aspectos de nota en la situación inicial de los casos de ano-

malías negativas en el Bellinghausen 17 días más tarde, no así para cuando éstas son positivas.

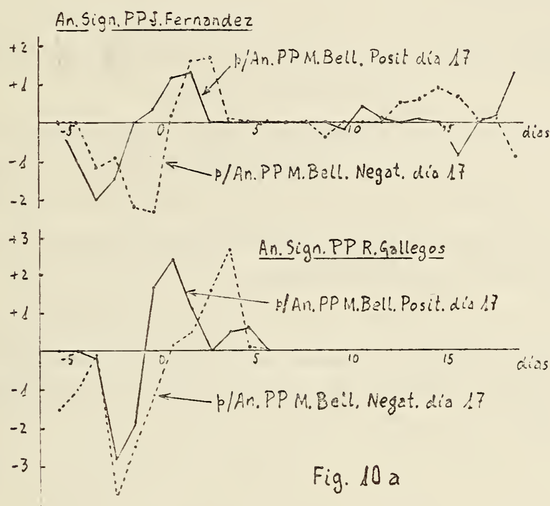


Fig. 10 a

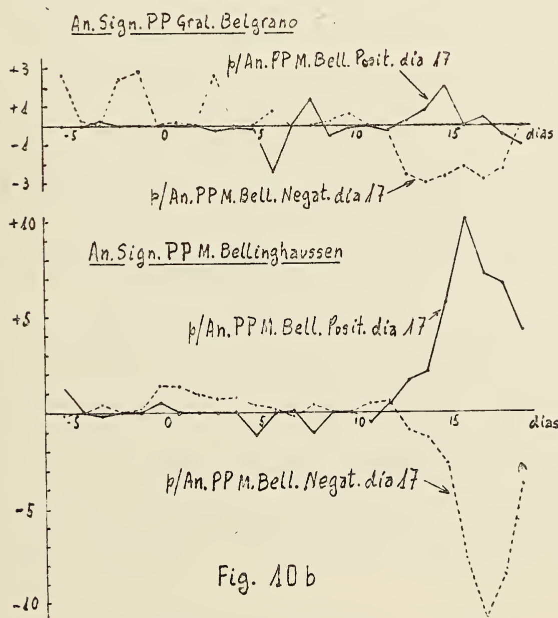


Fig. 10 b

Nos falta analizar el comportamiento de la presión en Porto Alegre, Brasil, situado en el borde del anticiclón del Atlántico. Hecho esto, habrá que investigar partiendo ahora de las circuns-

tancias relativas iniciales de las distintas estaciones. Después, todo dependerá de lo que vayamos encontrando.

Señoras, señores:

Terminamos aquí la exposición de un trabajo que se encuentra en proceso.

Quise hacerlo así para reiterar el tinte simbólico del acto medante el cual honramos la memoria del ingeniero Nicolás Besio Moreno. La búsqueda científica es una marcha sin término, cuyos hitos son los hallazgos y las comprobaciones, frente a un horizonte que recede a cada paso del hombre.

Pero de una cosa estamos seguros y ella es nuestro consuelo, en el extremo del sendero infinito, en la meta lejana, más allá del horizonte fugitivo, allí, en el reino del espíritu, está Dios.

Esto es todo.

BIBLIOGRAFIA

Burgos, Juan J., 1963. *Las heladas en la Argentina.* Volumen III de la Colección Científica del INTA, 388 páginas, 96 figuras, 12 láminas-mapas, 31 cuadros numéricos. Buenos Aires.

Con una medulosa presentación del ingeniero agrónomo Julio Hirschhorn, jefe-fundador del que fue Departamento de Meteorología Agrícola, dependiente del Servicio Meteorológico Nacional, y ahora consejero del INTA, apareció el valioso libro del epígrafe, constituyendo el tercer volumen de la colección científica que viene publicando el INTA.

La importalncia del tema tratado en eseta obra queda en claro recordando que, por efecto de las heladas, la agricultura argentina, cada decenio, sufre daños por muchos centenares de millones de pesos moneda nacional.

El autor del libro es el ingeniero agrónomo Juan JJacinto Burgos, con méritos y antecedentes de jerarquía como para enfocar un problema de tal magnitud. En efecto, el ingeniero Burgos es profesor de Climatología y Fenología Agrícolas de las Universidades Nacionales de Buenos Aires y La Plata e investigador del Instituto de Suelos y Agrotecnia del INTA; asimismo fue dos veces presidente de la Comisión de Meteorología Agrícola de la Organización Meteorológica Mundial, y también jefe del Departamento de Meteorología Agrícola del Servicio Meteorológico Nacional Argentino.

No obstante que la obra se titula *Las heladas en la Argentina,* se puede afirmar que es un verdadero tratado, acerca del problema de las heladas en la agricultura y sobre los métodos para aminorar o eliminar los daños materiales que ellas provocan, al mermar la producción agrícola de cualquier país. Cabalmente, el libro de Burgos abarca el problema en forma integral, tratando primero las heladas desde el punto de vista agroclimático y agrometeorológico, luego los efectos de las heladas sobre las plantas, después los métodos de lucha y finalmente las cuestiones tecnológicas y económicas. El enfoque integral mencionado se pone de manifiesto en los 10 grandes capítulos que componen la obra y que son los siguientes:

I. La helada como fenómeno agroclimático.
II. La helada como fenómeno agrometeorológico.
III. El pronóstico y los avisos de helada.
IV. Naturaleza del daño y de la resistencia de las plantas a las heladas.
V. El calentamiento artificial en la lucha contra las heladas.

VI. La ventilación artificial en la lucha contra las heladas.
VII. El enturbiamiento del aire en la lucha contra las heladas.
VIII. El riego en la lucha contra las heladas.
IX. Mejoramiento permanente de las condiciones micrometeorológicas en la lucha contra las heladas.
X. Desarrollo tecnológico de la lucha contra las heladas.

El libro aquí comentado, por su estructura y contenido es uno de los poquísimos existentes en la bibliografía mundial acerca del tema, y, casi con seguridad, es el único disponible en idioma español.

El autor expuso las ideas y los conceptos con la ayuda de una profusa ilustración gráfica y cartográfica, y apoyándose en abundante información numérica, que ofrece en 31 cuadros.

De acuerdo al título del libro, buena parte del material ilustrativo y documental que precede se refiere particularcmente a la República Argentina, siendo dignos de mencionar al respecto, por su utilidad práctica, 12 mapas del país mostrando diversas facetas de las heladas, como asimismo el cuadro nº 11, titulado "Régimen de heladas primaverales, otoñales e invernales en la Argentina", que suministra valiosísima información para 261 observatorios meteorológicos argentinos. También son muy ilustrativos los 5 cuadros, numerados del 27 al 31, que consignan para el pomelo, limonero, naranjo, vid y manzano, el costo de aplicación de diversos métodos de lucha en la Argentina y en Estados Unidos de Norte América.

El libro de Burgos agrega a su condición de tratado el de la originalidad de numerosas ideas, criterios y datos en él consignados..

Otro de los méritos de esta obra es la abundante bibliografía argentina y extranjera que le sirve de base, cuyo detalle suministra en 18 páginas finales, totalizando aproximadamente 350 citas. Esta nutrida información bibliográfica resultará de innegable utilidad a todo lector que desee profundizar un determinado tema.

En síntesis, se puede afirmar que *Las heladas en la Argentina* será un libro de consulta obligada para toda aquella persona que tenga que hacer frente a alguno de los problemas que plantean las heladas a la agricultura argentina, pero su lectura también resultará muy provechosa en cualquier otro país, particularmente en los de habla española. — *A. L. De Fina.*

GNEDENKO, B. V., *The Theory of Probability*. 459 págs., Chelsea Publishing Company, New York, 1962.

La obra desarrolla en forma sistemática la Teoría de Probabilidades, partiendo de los fundamentos de la misma y exponiendo en sucesivos capítulos nociones de cadenas de Markov, de variables aleatorias y de funciones de distribución. A continuación son tratadas la ley de los grandes números, las funciones características, dándose asimismo elementos de teoremas límites, de leyes

de distribución indefinidamente divisibles y de procesos estocásticos. El último capítulo expone los rudimentos de la Estadística.

La lectura del libro sólo exige el manejo de la integral de Stieltjes, de la que se exponen las propiedades fundamentales sin demostraciones. — *Carlos Raitzin.*

S. KARLINS *Bathematical Methods and Theory in Games, Programming and Economics.* Vol. I: Matrix Games, Programming and Economics, X-433 págs. Vol. II: Theory of Infinite Games, XI-386 págs. Addison-Wesley, Reading 1959.

La finalidad de esta exposición de conjunto es presentar la Teoría de Juegos y la Programación en forma unificada, en conexión, además, con distintos tópicos de economía matemática. Ambos volúmenes sólo presentan como diferencia esencial que, mientras el primero se limita a los problemas de dimensión finita, el segundo está dedicado a los de dimensión infinita, siendo la redacción de ambos enteramente independiente. En sucesivos apéndices se incluyen las nociones necesarias de espacios vectoriales, matrics, conjuntos y funciones convexas, teoremas de puntos fijos y otros temas. — *Carlos Raitzin.*

H. P. KÜNZI y W. KRELLE: *Nichtlineare Programmierung.* Colección "Monographien zur Unternehmensforschung". Vol. XIII. 221 págs. Springer Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962.

La obra de los profesores Künzi y Krelle (con la colaboración de W. Oettli) constituye una clara y lúcida exposición de la programación no lineal, incluyendo los más recientes avances y resultados de este campo. El primer capítulo está dedicado a la sucinta exposición de las herramientas matemáticas requeridas (vectores, matrices, sistemas lineales, formas cuadráticas), mientras que el segundo constituye un resumen de la teoría de la programación lineal en sus temas fundamentales. Sucesivamente son expuestas a continuación las bases de la programación convexa y cuadrática, estando dedicado el resto de la obra al tratamiento detallado de los métodos y resultados de Hildreth y D'Esopo, Theil y van de Panne, Beale, Wolfe, Barankin y Dorfman, Franklin y Wolfe, de los gradientes conjugados, de Rosen (gradientes proyectados), el procedimiento Multiplex debido a Frisch, las direcciones admisibles de Zoutjendik y el método de Houthakker. Resultan sumamente destacables la claridad de la exposición didáctica, ilustrada con numerosos ejemplos numéricos resueltos, una extensa bibliografía completa e incluyendo los últimos trabajos sobre el tema, como así también la muy esmerada presentación editorial, característica de Springer. — *Carlos Raitzin.*

H. RUSE, A. WALKER y T. WILMORE. *Harmonic Spaces.* 6 capítulos en 231 págs. Edizioni Cremonese. Roma, 1962.

Mediante el estudio de un tema clásico, los espacios harmónicos, este libro introduce al lector en los dominios de la Topología Diferencial. Las diversas

clases de espacios harmónicos y sus propiedades, aun las más recientes, son exhaustivamente estudiadas, mereciendo destacarse el detalle con que se muestra el empleo del tecnicismo tanto clásico como moderno. Además, se analizan algunas relaciones existentes entre estos espacios y algunos capítulos del análisis (ecuaciones en derivadas parciales, funciones harmónicas, etc.). Su estudio presupone conocimientos de cálculo tensorial. La bibliografía es muy completa. — *Julio A. Villalba.*

ALEJO WORONZOW WELIAMINOW: *El sexto horizonte.* En el umbral de una nueva era. Proemio de Fortunato W. Mendilaharzu. 213 págs. Impresora Belgrano S A. Distribuidora Librería Hachette S.A. Buenos Aires, 1963.

Woronzow Weliaminow desarrolla en este libro una exposición panorámica abreviada de la evolución cultural del ser humano y trata de definir las causas del *estado de confusión* en que actualmente se encuentra la humanidad. Recapitula el aporte espiritual de los pueblos a través de los milenios y destaca las vías de adquisición de conocimiento, así como la función que cumple el lenguaje. El surgimiento y la evolución de las religiones, la moral, el modo científico de pensar y el desenvolvimiento de la tecnología, y la interacción entre esas conquistas y las estructuras sociales conducen al autor a esperar el establecimiento sólido de la justicia y la solidaridad.

La evolución substancial de las concepciones filosóficas de las diversas especializaciones científicas acentúan la necesidad de la unificación de todas ellas para una comprensión más profunda de la realidad física y humana. El autor estima que esto se puede lograr solamente recurriendo a la metafísica.

Woronzow delimita cinco *horizontes* por los cuales la humanidad ha transcurrido hasta hoy.

El *primer horizonte:* contiene el nacimiento del sentimiento religioso (estado religioso Mana) y carece de *raciocinio* frente a los fenómenos naturales; se ubica en la Edad Paleolítica.

El *segundo horizonte:* se caracteriza por el *Animismo (todo lo existente posee un espritu),* y se ubica en la Edad Neolítica.

El *tercer horizonte:* contiene las creencias en formas superiores antropo mórficas y la aparición del concepto de Dios-Creador, con una jerarquización del Animismo.

El *cuarto horizonte:* se caracteriza por el desarrollo del concepto de Dios único y universal; y por la aparición de las Religiones Reveladas.

El *quinto horizonte:* hace de la moral un valor en sí y le atribuye un carácter trascendente, a la vez que ella se muestra como un común denominador de las Religiones Reveladas.

El *sexto horizonte:* (que da el título al libro) está en sus albores. Se caracterizaría, según Woronzon, por la crisis de las Religiones Reveladas y por que la Humanidad buscaría el camino de una nueva luz.

En este *sexto horizonte* el Hombre tenderá a la unificación del saber. El reencuentro de las ciencias ha comenzado. La Filosofía Cibernética, y los métodos cibernéticos, en sentido lato, están impulsando hacia una nueva construción del conocimiento y de la Etica, cuyas estructuras se complementarán ineludiblemente mediante las concepciones metafísicas.

El sexto horizonte se caracterizará por el triunfo del espritu, pues éste habrá escapado de su pellejo de bestia. — *M. Valentinuzzi.*

HELMUT HASSE: "*Zahlentheorie*" (2ª edición). XVI + 611 pjgs. Akademie Verlag, Berlín, 1963.

El autor desarrolla la Teoría de Números fundamentándola en el estudio de los divisores, o sea la línea iniciada por Dedekind y continuada posteriormente por Hilbert, Noether y Artin.

En la presente obra, por cierto monumental, los desarrollos han sido limitados a la dirección apuntada, entrando por consiguiente mucho más en los detalles que en la obra homónima del gran algebrista alemán publicada por Springer Verlag. El libro consta de tres extensos capítulos donde sucesivamente son expuestos los fundamentos de la Aritmética de los cuerpos racionales, la teoría de los cuerpos valuados y la Aritmética de los cuerpos algebraicos. — *Carlos Raitzin.*

G. HAMEL: "*Mechanik der Kontinua*". Lecciones publicadas por I. Szabó. 210 págs. Teubner Verlag, Stuttgart, 1956.

Este pequeño libro, obra póstuma de ese gran maestro que fue George Hamel, es resumen admirable de sus lecciones sobre la Mecánica de los Medios Continuos. En sus páginas de denso contenido se une a la claridad didáctica la profundidad de la exposición, rica en ideas originales. Si a ello añadimos la preocupación de Hamel en la ejemplificación práctica, la que se ve traducida en profusión de aplicaciones, tenemos que afirmar que es la que nos ocupa una de las más calificadas obras sobre el tema que haya sido nunca escrita. La exigüidad del espacio nos impide entrar en detalle de su amplio contenido. Los prerrequisitos para su lectura corresponden aproximadamente a los estudios del primer trienio de Ingeniería. — *Carlos Raitzin.*

W. SCHMEIDLER: "*Lineare Operatoren in Hilbertschen Raum*", IV + 89 págs. Heubner Stuttgart, 1954.

Este pequeño libro constituye una magnífica introducción a los espacios de Hilbert, operadores lineales en los mismos y teoría espectral. La exposición no supone mayores conocimientos previos por parte del lector salvo un cierto grado de madurez matemática. Las nociones más avanzadas son sistemáticamente relegadas a los complementos y ejercicios al final de cada capítulo. El ni-

vel general es excelente pese a lo elemental de la obra, siendo la consulta de ésta recomendable a los interesados en el estudio del Análisis Funcional. — *Carlos Raitzin.*

"*La méthode exiomatique dans les mécaniques classiques et nouvelles*". (Coloquio internacional organizado por A. Chatelet y J. L. Destouches). Gauthier-Villards, París, 1963. 208 págs.

Las presentes Actas del 4º Coloquio Internacional de Lógica y Filosofía de las Ciencias son merecedoras de críticas y elogios. Las primeras en cuanto al escaso desarrollo de la mayoría de los resultados expuestos y a lo confuso e impreciso de los argumentos esgrimidos en los debates, llegándose incluso (especialmente en la exposición de De Possel) al desconocimiento de aspectos básicos del tema tratado. Lo anteriormente señalado habla a las claras de lo improvisado de la organización de este Coloquio.

Por otro lado es indudable que, si bien muy sucintamente desarrolladas, se hallarán en el volumen que nos ocupa algunas ideas de indudable valor e interés sobre temas siempre actuales. En tal sentido merecen destacarse las ponencias de Mme. Aeschlimann, C. Bory y, muy especialmente, la de H. Hermes. — *Carlos Raitzin.*



INDICE

No se ve... pero está circulando en los motores de los vehículos que transitan incesantemente por calles, avenidas y caminos... Es la "vía líquida", ágil y enérgica, por donde fluye la vida interior

La vía líquida

de cada motor: es el petróleo la fuerza que mueve el transporte moderno. Sirviendo al ritmo creciente de ese movimiento —que es progreso—, Esso S. A. Petrolera Argentina trabaja desde hace muchos años y en el país, investigando sin pausa, buscando petróleo, extrayéndolo y transformándolo en más y mejores productos, en más y mejor bienestar para la comunidad.



INVESTIGANDO LAS EXIGENCIAS DEL MAÑANA, ESSO SIRVE LAS NECESIDADES DE HOY



ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. REINALDO VANOSSI

JULIO-AGOSTO 1964 — ENTREGAS I-II — TOMO CLXXVIII

SUMARIO

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1964

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los « ANALES » (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los « Anales », serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

Impreso en Imprenta Coni - Perú 684 - Buenos Aires - República Argentina



ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Director: Dr. REINALDO VANOSSI

TOMO CLXXVIII

BUENOS AIRES
Avda. Santa Fe 1145

1964

SOBRE EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Por TEOFILO ISNARDI

---

§ 1. **Antecedentes.** El estudio del primer principio de la termodinámica se inicia generalmente con el del "principio de equivalencia entre el "calor" y el "trabajo", como resultado de los experimentos de Joule, especialmente el del calorímetro con paletas rotatorias. Esta forma del desarrollo ha sido objeto de la siguiente objeción (M. Born: Physik. Zeitschr. XXII, pág. 218, 1927):

"Para definir la cantidad de calor siguiendo el desarrollo histórico sería necesario introducir el calor como substancia, que corre de los cuerpos calientes a los fríos, lo cual era aceptable hasta el descubrimiento de Mayer sobre transformación del calor en otras formas de energía. Pero con este descubrimiento falla la hipótesis substancial del calor; tan pronto como se reconoció que un cuerpo puede ser calentado sin enfriar a los cuerpos que lo rodean, la cantidad de calor perdió su significado"... "Por lo tanto, no introduciremos de antemano la noción de cantidad de calor y la vincularemos posteriormente a los hechos experimentale que resume el primer principio".

El contenido teórico de la noción de "cantidad de calor" no puede eliminarse de la termodinámica, como se ha pretendido, aunque su denominación ya no corresponde a dicho contenido, porque es indispensable para la exposición del segundo principio.

El matemático C. Caratheodory, en un trabajo ya clásico (Math. Annalen, 67, pág. 355, 1909) lo substituye, correctamente, por la suma $\Delta U + L$, en que U es la energía interna del sistema considerado y L el trabajo realizado por él. Ello lo obliga a definir previamente U y L. Respecto de la primera dice:

"*Axioma I.* — A cada fase φ_i de un sistema en equilibrio corresponde una función ε_i de las variables

$$V_i, \ p_i, \ m_{\varkappa,i},$$

(estas últimas son las masas de los "componentes". i, en la fase considerada, $\varkappa$), que es proporcional al volumen V_i de esta fase y se denomina su energía interna". La suma

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_\alpha$$

sobre la totalidad de las fases, se denomina la energía del sistema.

"Para todo cambio adiabático el aumento de energía interna más el trabajo exterior realizado L [1] es nulo. Es decir, en símbolos: si ε y $\bar{\varepsilon}$ representan los valores inicial y final de la energía:

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon + L = 0"$$

Y a continuación comenta: "(La primera parte, proporcionalidad con V_i, no se cumpliría si hubiera fuerzas capilares; la definición de energía interna del *sistema* no se cumpliría si hubiera entre las fases acciones a distancia)"

Hagamos notar que su definición de la energía interna presupone la definición de los "cambios adiabáticos". Estamos habituados a definirlos como los que se producen sin intercambio térmico (o calorífico) con el medio exterior, lo cual constituiría un círculo vicioso. Pedro Caratheodory —y éste es uno de sus aciertos— los ha definido previamente en la siguiente forma:

"Las propiedades físicas de los recipientes que contienen una o varias fases en equilibrio son de muy diferente naturaleza."

Un tal recipiente Γ puede tener, por ejemplo, la propiedad de que las fases interiores permanezcan en equilibrio y las variables de estado conserven sus valores cuando se modifican los cuerpos exteriores de cualquier modo, con la única limitación de que Γ permanezca en reposo e indeformable. Pero la pared no tiene por qué ser rígida.

Un recipiente con estas propiedades se denomina "adiabático" y las fases contenidas en él están "adiabáticamente aisladas".

Hagamos notar que la energía interna ha sido definida por sus incrementos ($\bar{\varepsilon} - \varepsilon$). Para asegurar que la energía interna está

(1) Caratheodory lo representa con A; nosotros reservamos esta notación para el trabajo de las fuerzas exteriores: $A = -L$.

definida en todo estado del sisetema sería necesario que, a partir de uno de ellos, todo otro fuera alcanzable mediante un "cambio adiabático". Pero tal no sucede. Por el contrario, el mismo Caratheodory enuncia el segundo principio en la siguiente forma:

"*Axioma II.* — En cualquier entorno de un dado estado inicial hay estados a los que no es posible aproximarse adiabáticamente cuanto se quiera".

M. Born (o. c.) resuelve esta dificultad diciendo: "La limitación que establece el segundo principio para los estados alcanzables (adiabáticamente) se puede siempre eliminar por permutación de los estados inicial y final".

La afirmación ("siempre") expresa, pues, que de dos cambios recíprocos entre sí, uno, por lo menos, es adiabáticamente realizable. Este no es un resultado experimental, ni está contenido en el primer principio; es por el contrario, una consecuencia del segundo. No parece adecuado fundar en dicha afirmación el primer principio y la existencia universal de la energía interna.

Consideremos ahora el otro término en la definición de la energía interna: el trabajo exterior L. Dice al respecto Caratheodory:

..."Esta magnitud proviene exclusivamente de las deformaciones de la forma exterior del sistema, lo cual deriva de que hemos eliminado las fuerzas a distancia, etc. (como la gravedad y también las fuerzas electromagéticas y capilares)".

En esta forma se evita toda ambigüedad respecto de L; pero ello a costa de una importante limitación, a saber: su "primer principio" se refiere sólo a sistemas en que los únicos trabajos considerados son los de naturaleza mecánica, por fuerzas actuantes en la superficie exterior del sistema (presiones, etc.). Esta limitación está explícitamente enunciada por Caratheodory, precediendo a sus dos "axiomas":

"El primero de ellos —dice— constituye el fundamento del llamado "primer principio" de la teoría del calor, y no es otra cosa que una expresión del principio general de energía, para los sistemas que nosotros considèramos."

Estos sistemas, "cuando están en equilibrio, consisten en un número finito de fases: $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_\alpha$". Son, pues, los sistemas químicos en sentido estricto. Pero la termodinámica se aplica a otros sistemas, y ha conducido en ellos a importantes resultados, desde las leyes clásicas de la termo-radiación hasta la termodinámica del

magnetismo, en que se funda el método para alcanzar temperaturas muy próximas al cero absoluto. Puede decirse que ella se aplica en todos los capítulos de la física. Su primer principio se aplica no sólo a los "cuerpos", sino también a otros "objetos naturales", como la radiación, los campos eléctricos y magnéticos, etc. Y el concepto termodinámico de "trabajo" es mucho más comprensivo que el de "trabajo puramente mecánico".

Para enunciar el principio de la energía en su forma general sería necesaria una definición previa del término L, que desde luego Caratheodory no da, por la limitación que impuso a sus consideraciones. La enumeración de las formas que comprende no sería suficiente, porque nunca podríamos asegurar que es exhaustiva.

Una vez alcanzado ese desiderátum, es decir, definida en general la energía interna de un sistema natural cualquiera, se define la "cantidad de calor" *absorbido* en un cambio de estado mediante:

$$Q = \Delta U + L \quad \therefore \quad \Delta U = Q - L$$

Es común substituir en esta fórmula $L = -A$, el "trabajo de las fuerzas exteriores":

$$\Delta U = Q + A.$$

Y aquí volvemos a encontrar la necesidad de una definición general de A (o de L). Algunos ejemplos lo pondrán más en evidencia:

Ejemplos:

1. Una masa de mercurio es calentada al ser recorrida por una corriente eléctrica ("calor de Joule"). Su energía interna aumenta. ¿Dónde debe computarse este aumento? ¿En Q o en A? Desde el punto de vista del primer principio ello es indistinto; pero nó para el segundo principio. Para que éste tenga sentido, debe computarse íntegramente en A $(Q = O)$.

2. El mercurio del ejemplo anterior es calentado por un alambre aislado sumergido en él. Igual pregunta. El "trabajo eléctrico" debe ser ahora incluído en Q; el alambre es "fuente calorífica". Si se lo incluye en el sistema, dicho trabajo será nuevamente incluído en A; porque no hay fuente calorífica *exterior*. Si hubiera, eventualmente, intercambio térmico con el medio exterior (defecto de aislación térmica) se lo computaría (en Q) separadamente.

3. Un anillo de hierro acerado lleva envuelto un solenoide. Cuando éste es recorrido por una corriente alterna, aquél se calienta por histéresis. Igual pregunta. La "energía electromagnética" disipada debe ser incluída en A, y

$Q = 0$; puesto que el fenómeno no se modificaría si entre el anillo y el solenoide se intercalara una envuelta adiabática.

4. La energía de un cuerpo aumenta $(\Delta U > 0)$ por absorción de radiación térmica. Igual pregunta. Para que el segundo principio tenga sentido y sea válido debe ser incluída en Q, no obstante que, como en el ejemplo anterior, el cuerpo disipa energía electromagnética. La radiación establece el "contacto térmico" entre el cuerpo emisor y el absorbente.

En la generalidad de los casos particulares no presenta dudas la cuestión de computar un aumento de energía en Q o en A. Pero desde el punto de vista teórico, y para resolver los casos dudosos, es necesario dar un criterio general que permita la decisión mediante una *definición general* de uno, por lo menos, de los dos términos, después de haber definido la energía interna sin necesidad de dicha definición.

Yo lo he intentado; y en lo siguiente expondré un resumen de mis consideraciones.

§ 2. **Estados. Variables de estado.** El "estado" de un sistema es la noción sintética de todas sus propiedades, con sus respectivas medidas.

Existen sistemas naturales, cuyos diversos estados perdurables pueden caracterizarse matemáticamente por los valores de un cierto número de parámetros, que determinan todas las propiedades; se los denomina *variables de estado.* Los sistemas en que tal es posible son *físico-químicos.* A ellos, exclusivamente, se refieren las ciencias físico-químicas, y nosotros en particular.

§ 3. **Modificaciones y transformaciones.** Cuando un sistema físico-químico, que suponemos contenido en un recipiente cerrado, impermeable a la materia, es decir, "*químicamente cerrado*", se presenta, sucesivamente, en dos diferentes estados, E_1 y E_2, decimos que ha experimentado la *modificación* $M_{1,2} = (E_1, E_2)$. La modificación del sistema está caracterizada por dos grupos de las variables de estado, dados en un cierto orden: los valores *iniciales* y los *finales,* sin tener en cuenta la sucesión de estados intermedios. El conjunto ordenado de todos estos últimos, incluidos aquéllos, caracteriza (o define) a la *transformación,* T, mediante la cual se ha *obtenido* o realizado aquella modificación.

La distinción entre "modificación" y "transformación" es fundamental en nuestra exposición. La designación de "cambios de

estado" es anfibológica, y nosotros la evitaremos. En general una misma modificación puede realizarse mediante infinitas transformaciones.

Ejemplo: Todo *desplazamiento* finito de un cuerpo es una modificación mecánica; puede realizarse mediante infinitos *movimientos* (transformaciones).

§ 4. **Modificaciones y transformaciones recíprocas. Ciclos.** Dos modificaciones, o dos transformaciones, son *recíprocas* entre sí cuando sus estados inicial y final son permutadamente iguales:

$$(E_1, E_2) = M_{1,\ 2} \quad y \quad (E_2, E_1) = M_{2,\ 1}.$$

El conjunto de dos *transformaciones* recíprocas entre sí constituye un *ciclo* "recorrido" por el sistema.

Obsérvese que *no* es necesario que las dos transformaciones recíprocas comprendan iguales estados intermedios, en órdenes opuestos; y en general no es así.

Es, además, evidente que todo ciclo puede considerarse iniciado en cualquiera de sus estados o "puntos"; y, por lo tanto, el punto inicial se puede omitir en su descripción.

También se lo puede dividir de infinitos modos en dos transformaciones recíprocas entre sí, eligiendo como extremos de estas dos cualesquiera de sus puntos.

La *modificación* producida por un ciclo es *nula*.

§ 5. **Compensación de transformaciones y modificaciones.** Una transformación T de un sistema S, que realiza una modificación M, puede comportar, o nó, una modificación. Me de otro sistema Se (*"sistema exterior"*), incluyendo en éste todos los objetos naturales modificados por aquélla. En caso afirmativo decimos que T es "*compensada*" por Me, o que ésta es su "*efecto exterior*"; las respectivas modificaciones se *compensan* entre sí. En caso contrario, decimos que T es *autocompensada*, y que la modificación M del sistema S realizada por ella es *auto-compensable.* Esto último *no* impone que sea autocompensada toda otra transformación que la realice.

Ejemplo: La expansión isotérmica de un gas ideal es autocompensada en el experimento (Gay Lusac y Foule) de los dos recipientes rígidos; pero no lo es en una transformación isotérmica con realización de trabajo exterior.

Llamamos "*proceso*" termodinámico al conjunto de una *transformación* y las *modificaciones* exteriores que la compensan. El conjunto de todos los objetos naturales que intervienen en un proceso se denomina *sistema total;* reunión o suma del sistema que realiza la transformación y el sistema exterior.

§ 6. **Compensación mecánica.** Una transformación es *mecánicamente compensada* cuando la modificación exterior que la compensa es puramente mecánica; es decir, consiste en una variación de energía mecánica (potencial y cinética) y/o en la realización de un cierto trabajo (positivo o negativo) de las fuerzas exteriores que actúan sobre el sistema. La modificación producida es *mecánicamente compensable;* lo que *no* exige que lo sea toda otra modificación que la compense.

Ejemplo: El calentamiento de un líquido a presión constante puede ser mecánicamente compensado (experimento del calorímetro con paletas, de Joule); pero también puede ser compensado por la combustión de una cierta porción de combustible.

§ 7. **Medidas de las transformaciones.** Establecemos un sistema de *medidas energéticas* (o *termodinámicas)* de las *transformaciones* mediante las siguientes convenciones:

a) La medida de toda transformación antocompensada es "cero".

b) La medida de una transformación mecánicamente compensada es el trabajo (con su signo) de las fuerzas exteriores; y/o la *disminución* de energía mecánica del sistema exterior.

c) Si una transformación es la yuxtaposición *(suma)* de dos o más, simultáneas o sucesivas, la medida de aquélla es la suma (algebraica) de las medidas de éstas.

Según estas convenciones, las medidas energéticas se expresan en unidades de trabajo mecánico. Más adelante (§ 13) mencionaremos otras unidades.

§ 8. **El primer principio.** El primer principio de la termodinámica expresa:

Toda transformación de un sistema físico-químico tiene medida energética, que es única, y sólo depende de la modificación realizada por ella.

Según la última parte de este enunciado, *asignamos a cada mo-*

dificación la medida energética común de todas las transformaciones que la realicen.

El enunciado anterior resume los resultados de un gran número de experimentos. Solamente la experiencia puede confirmarlo o negarlo. En los párrafos siguientes lo comentaremos y mencionaremos algunos de sus fundamentos experimentales.

§ 9. **Corolarios.** *a) Las medidas de dos modificaciones que se compensan recíprocamente son iguales y de signo opuesto.*

Porque el conjunto (suma) de ambas es una modificación autocompensada del sistema total, y, por tanto, de medida "cero" (§ 7, *a*), igual a la suma de las medidas de aquéllas (§ 7, *c*).

b) Las medidas de una modificación de un sistema S y de su recíproca son iguales y de signo opuesto.

En general, no pueden compensarse recíprocamente; pero el conjunto de ambas es una *modificación nula*, porque después de ellas el sistema ha vuelto a su estado inicial (ha recorrido un ciclo). Sean, pues, m y m_R sus medidas; m' y m'_R las medidas de las correspondientes modificaciones exteriores, que las compensan. El conjunto de estas dos es una modificación autocompensada *del sistema exterior*, Se, porque S volvió a su estado inicial; luego:

$$m' + m'_R = 0. \qquad (1)$$

Pero también (corolario *a)*:

$$m + m' = 0, \quad m_R + m'_R = 0 \quad \therefore \quad (m + m') + (m_R + m'_R) = 0 ; \qquad (2)$$

que con la (1) nos da:

$$m + m_R = 0 ; \quad c.d.d. \qquad (3)$$

§ 10. **Existencia de la medida.** Si existiera un grupo *cerrado* de transformaciones (o modificaciones) que sólo pudieran compensarse entre sí, y comprendiera a todas sus recíprocas, pero ninguna puramente mecánica, las convenciones del § 7 no permitirían asignar medida energética a ninguna de las transformaciones (o modificaciones) del grupo. Tal era el caso de las modificaciones térmicas (calorimetría) antes de los experimentos de Joule (salvo algunos anteriores, que no fueron debidamente apreciados).

El principio afirma que este caso no puede presentarse en los sistemas físico-químicos; y no tenemos ningún indicio para suponer que esta afirmación sea falsa. Pero no es imposible desde el punto de vista puramente lógico. Esto demuestra que el principio no es —como a veces se ha dicho— una verdad "a priori", es decir, anterior a toda experiencia.

§ 11. **Unicidad de la medida.** Que la medida de una modificación "es única", como afirma el principio, significa que las convenciones del § 7 no conducen en ningún caso a contradicción. Podría esto suceder en los casos en que una misma *transformación* puede ser compensada en diferentes formas, si todas ellas no arrojaran igual medida de la transformación considerada.

Ejemplo: El calentamiento isobárico de un kg de agua, desde 15º a 25º, por ejemplo, puede ser mecánicamente compensado en el experimento del calorímetro con paletas de Joule, lo que permite obtener su medida, m_1 (§ 7, b); y también por el enfriamiento de otro líquido originariamente de mayor temperatura. En ambos casos, el agua pasa por los mismos estados intermedios, en el mismo orden; ambas transformaciones son idénticas. La modificación que la compensa, en el segundo caso, es fácilmente mensurable, porque su recíproca es mecánicamente compensable (§ 9, cor. b); sea m' su medida. Luego la medida del calentamiento del agua es (cor. *a*): $m_2 = -m'$. Habría contradicción si no fuera $m_2 = m_1$. El principio afirma que ello no sucede en ningún caso.

Entre los fundamentos experimentales de la unicidad, anteriores al enunciado del principio, citamos los experimentos de Joule, en que compensó mecánicamente el calentamiento de una misma porción de agua, pero con diferentes intermediarios, obteniendo iguales resultados; y también el experimento recíproco de Hirn.

§ 12. **Independencia del «camino» seguido.** La última parte del enunciado del principio no requiere explicación.

Citemos, entre sus fundamentos experimentales anteriores, la ley de Hess, denominada "de las sumas constantes de calor", según la cual el calor de una reacción es igual a la suma de los calores de las reacciones intermedias mediante las cuales se la realice.

§ 13. **Los experimentos de Joule.** En los párrafos anteriores hemos visto la importancia decisiva que tuvieron estos experimentos como fundamentos del primer principio. Nos preguntamos ahora cuál es su significado, *después de enunciado este principio.*

Teóricamente, cualquier modificación de un sistema puede tomarse como *unidad de medida* energética. Pero desde el punto de vista práctico conviene una cuya utilización sea lo más sencilla posible y la que más frecuentemente se presente como "compensación" de las demás modificaciones. La "compensación mecánica" no cumple estas condiciones; la realización de un experimento análogo al de Joule, con suficiente aproximación, no es sencilla; y, además, muchas modificaciones no son mecánicamente compensables. Las denominadas "unidades térmicas" tienen ventajas en ambos sentidos. Los experimentos de Joule significan, actualmente, la determinación de equivalencia entre las "unidades térmicas" y las "mecánicas".

Se ha elegido por ello, como unidad secundaria, la calefacción isobárica de un kg de agua entre 14.5° y 15.5°C (centígrados de gas ideal), a la presión de una atmósfera [1], a la que se denomina "kilocaloría" o "gran caloría" (Cal). Su equivalencia con las unidades mecánicas es, según los resultados de experimentos posteriores, pero con métodos análogos a los de Joule:

$$1 \text{ Cal} = 426{,}9 \text{ kgm} = 4186 \text{ J}$$

Hay en uso otras calorías (a 0°, media, etc.) y unidades "térmicas" (B. T. U., p. ej.) sobre las cuales no insistiremos.

§ 14. **La energía interna.** Consideramos un sistema S, cuyos estados se describen con las variables x, y, z, ... sean E_1, E_2 y E_3 tres de sus estados, caracterizados respectivamente por los grupos de valores:

$$g_1 = (x_1, y_1, z_1, ...), \qquad g_2 = (x_2, y_2, z_2, ...), \qquad g_3 = (x_3, y_3, z_3, ...)$$

Tendremos las modificaciones:

$$M_{1,2} = (E_1, E_2), \qquad M_{2,3} = (E_2, E_3), \qquad M_{1,3} = (E_1, E_3)$$

cuyas respectivas medidas serán: $m_{1,2}$; $m_{2,3}$ y $m_{1,3}$. Cada una de éstas es función de los respectivos grupos de valores, inicial (i) y final (f):

$$m_{i,f} = \varphi(g_i, g_f) = \varphi_{i,f} \qquad i, f = 1, 2, 3. \qquad (1)$$

(1) Exactamente, la caloría es la medida de esta modificación, agregándole el "trabajo de dilatación", venciendo la presión atmosférica. Pero éste es despreciable, porque está por debajo de los errores experimentales de las mejores determinaciones de las equivalencias.

Las tres medidas deben satisfacer a la condición (§ 7, c):

$$m_{1,2} + m_{2,3} = m_{1,3}; \quad \text{o sea} \tag{2}$$

$$\varphi_{1,2} + \varphi_{2,3} = \varphi_{1,3}; \quad \text{y además:} \quad \varphi_{i,i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3). \tag{3}$$

Suponiendo que las funciones φ son continuas y derivables, estas dos últimas condiciones (3) son suficientes para demostrar que:

$$\varphi_{i\,f} = U_f, - U_i = \Delta U = m_{i,\,f} \tag{4}$$

donde Ui y Uf son los valores de una función U de *sólo uno* de los grupos, g_i ó g_f; es decir, los valores iniciales y finales de los variables de estado. Esta *función de estado:*

$$U = U(x, y, z, ...); \tag{5}$$

se denomina la *energía interna* del sistema S. Luego, teniendo en cuenta el significado de las $\varphi_{i,\,f}$ (fórm. 1):

A cada sistema físico-químico le corresponde una función de estado, denominada su energía interna, tal que la medida de toda modificación del sistema es igual al incremento de dicha función (fórm. 4).

La energía interna de cada sistema está definida, a menos de una constante aditiva arbitraria (como la energía potencial en mecánica) que desaparece en la fórmula (4).

§ 15. **Contacto e intercambio térmicos.** Adoptamos la definición de paredes y recipientes "adiabáticos" dada por Caratheodory (§ 1).

Toda pared o recipiente, impermeable a la materia, que no sea adiabático es "diatérmico".

Dos cuerpos o sistemas pueden estar en "*contacto térmico*", sea por contacto directo, o con interposición de una pared diatérmica, o simplemente en presencia unos de otros (como el Sol y la Tierra). Esta noción es necesaria para fundar la de "estado térmico", que sirve de base a la de temperatura, que en esta exposición hemos supuesto conocida.

La energía interna de un cuerpo o sistema se puede modificar por contacto térmico con otros a diferente temperatura, sea la diferencia finita o infinitésima. El *aumento* (positivo o negativo) así producido se denomina "*aporte térmico*" del exterior; lo indi-

caremos con Q. Cambiado de signo es el *exporte térmico* del sistema, W:

$$W = -Q$$

Aporte y exporte térmico son "*intercambios térmicos*" con el "medio exterior". Los cuerpos con que se realiza son las "*fuentes caloríficas*": Habitualmente se los denomina "cantidades de calor", *absorbida* (Q) y *entregada* (W), respectivamente, por el sistema. Ya hemos dicho, citando a Born (§ 1), que estas denominaciones y la imagen que sugieren, corresponden a la teoría del "flúido calorífico", con su postulado fundamental: la "conservación del calor". Tienen, además, el inconveniente de plantear en la termodinámica falsos problemas, como por ejemplo: "¿Qué es el calor?" "¿Qué cantidad de calor "*posee*" (o "*contiene*") un cuerpo a determinada temperatura?" Ha sido suficiente cambiarles de nombre —como lo hemos hecho— para que ninguna de estas preguntas, y otras análogas, pueda ni siquiera formularse. La termodinámica no puede responder a preguntas sin sentido.

Hecha la salvedad, no hay inconveniente en conservar las denominaciones tradicionales.

A menudo es más sencillo computar el intercambio térmico mediante la variación de la energía interna de la fuente que es igual y de signo opuesto (§ 9, cor. *a*). Este es el fundamento de la "*calorimetría*".

§ 16. **Conservación de la energía.** Sea un sistema S, cuya energía interna representamos con $U_{int.}$; y sea S*e* el sistema exterior (§ 5), de energía $U_{ext.}$ La suma de ambas es la energía U del sistema total (§ *c*):

$$U = U_{int.} + U_{ext.} \qquad (1)$$

En todo *proceso* (§ *c*) las respectivas transformaciones del sistema total son autocompensadas, porque no existen otras modificaciones exteriores; luego:

$$(2) \qquad \Delta U = 0 \qquad \therefore \qquad U = \text{cont.} \qquad (3)$$

que expresa: *En todo proceso físico-químico la energía total permanece constante.*

Por esta aplicación particular, el primer principio se denomina de *conservación de la energía*, aunque ello no agote su contenido.

§ 17. **Expresión general del primer principio.** El *aporte* térmico, Q, no es el único que puede modificar la energía interna de un sistema. Ya hemos visto que ésta varía por el trabajo mecánico, A, de las fuerzas *exteriores,* y en cantidad equivalente (§ 7, *b*). Pero además puede haber otros aportes de energía, como en los ejemplos 1 y 3 del § 1. Las medidas de estos aportes, excluído el térmico, se denominan *equivalentes mecánicos de las respectivas acciones exteriores,* y se incluyen en A. Por lo tanto se tiene, exhaustivamente:

$$\Delta U = Q + A \qquad (1)$$

Esta es la expresión del primer principio, que ya habíamos mencionado en el § 1 *(principio de la energía).*

Adviértase que ΔU *sólo* depende de la *modificación* considerada; pero cada uno de los términos del segundo miembro depende del proceso (§ 5) con que se la produce (ejemplo en el § 6: En el primer caso, es $Q = 0$ y $A > 0$; en el segundo, es $Q > 0$ y $A = 0$. En ambos, aproximadamente).

La convención *c*) del § 7, con la fórmula 4 del § 14, expresan la "aditividad" de la energía, que no se cumple si tomamos en cuenta acciones capilares, o fuerzas a distancia, etc. Cuando así sucede, es posible, en muchos casos, agregar un término a la suma de las energías parciales, con el cual quede satisfecha la expresión general (1), y el principio es, no obstante, aplicable.

Ejemplos:

1. *Acciones capilares:* A la suma de las energías internas de las dos fases en contacto se agrega, según Gauss, el término τs, donde τ es constante en las deformaciones del sistema y s es la extensión de la superficie interfase. La presencia de este término exige un trabajo suplementario en las deformaciones con variación de s, que se agrega al término A en (1).

2. *Acciones a distancia:* Estas, como las gravitacionales, se deducen, a menudo, de una "función de fuerza" (potencal ordinario), sólo función de las distancias, cuya expresión se agrega como sumando en U; y sus variaciones, al modificarse aquellas distancias, originan un trabajo suplementario que se agrega en A, si dichas acciones provienen de cuerpos exteriores.

En una *transformación* infinitésima será:

$$dU = \delta Q + \delta A \qquad (2)$$

donde con d indicamos los infinitésimos que son diferenciales de funciones de estado (se los denomina, habitualmente, *exactos*): y con δ los que no son esto último.

La (2) *no* vale, en general, para las modificaciones infinitésimas. En particular, en un ciclo (modificación *nula*) es $dU = 0$, pudiendo no ser nulos, ni infinitésimos, A y Q (pero ambos iguales y de signo opuesto).

§ 18. **Imposibilidad del móvil perpetuo** (de primera especie). Se denomina así todo ciclo que produjera, como *única* modificación exterior, la realización de trabajo mecánico, L (positivo). Su imposibilidad es una consecuencia del primer principio. En efecto, por tratarse de un ciclo es $\Delta U = 0$. Además, por su definición, es $Q = 0$; luego (§ ant., fórm. 1) es $A = 0$, y por lo tanto, necesariamente, $L = -A = 0$.

Por esta consecuencia, el primer principio suele enunciarse: *Es imposible idear un móvil perpetuo* (de primera especie). Pero esta imposibilidad no agota su contenido: ni es suficiente para fundarlo. Lo prueban los desarrollos de Carnot en su célebre trabajo, fundados, simultáneamente, en dicha imposibilidad y en la "conservación del calor". En sus razonamientos, la trasmisión del calor de una fuente a otra de menor temperatura puede ser autocompensada; o ser compensada, exclusivamente, por la realización de trabajo exterior. Esta doble posibilidad estaría en contra de la última parte del enunciado del primer principio (§ 8), no obstante ser compatible con la imposibilidad del móvil perpetuo, en que Carnot se fundó.

§ 19. **Formas de la energía; sus transformaciones.** La energía de un sistema debiera ser una función de las variables que caracterizan a *todos sus posibles estados*. Pero sucede a menudo que sólo consideramos grupos más limitados de éstos, como, por ejemplo, estados de equilibrio en un cierto sentido (térmico, mecánico, eléctrico, químico, etc.). En virtud de las denominadas *condiciones de equilibrio*, el número de variables *independientes* en éstos (la "variancia" del sistema) disminuye; y según cuáles se escojan como tales tendremos diversas expresiones de la energía interna, sólo aplicables en dichos estados.

Interesa, sin embargo, conocer una expresión más general; pero no podemos prever *todos* los estados posibles del sistema; debe-

mos limitarnos a los estados "previsibles", en el conjunto de nuestros conocimientos. La expresión de la energía que fuera válida en todos ellos se denomina *primitiva;* y ésta sólo puede modificarse por el conocimiento ulterior de estados antes no previstos [1].

Ejemplo: Un ejemplo interesante nos lo presenta la expresión de la energía eléctrica. Mientras nos limitemos a considerar fenómenos electrostáticos (equilibrio eléctrico), son equivalentes las dos expresiones:

$$U = \frac{1}{2}\int v.\, dq \quad \text{y} \quad U = \frac{1}{8\pi}\int E \times D.\, d\omega \tag{2}$$

en que v es el potencial eléctrico, q la masa eléctrica, $E \times D$ el producto escalar de los vectores que describen ls propiedades del campo, y d_ω el elemento de volumen a que se refieren todos los datos mencionados. Pero si consideramos campos eléctricos variables, sólo la segunda es válida, porque puede haber energía eléctrica en ausencia de cargas (el caso de ondas electromagnéticas en el interior de una envuelta perfectamente reflectora). La decisión a este respecto sólo fue posible mediante una enorme ampliación del campo de los fenómenos electromagnéticos conocidos, con el descubrimiento de las ondas hertzianas, y significó un señalado progreso de la teoría respectiva. Esto pone de manifiesto cuán importante es el conocimiento de la expresión primitiva de la energía [1].

Ahora bien: se presenta a menudo la siguiente circunstancia, que facilita las aplicaciones del primer principio: la expresión primitiva de la energía es una suma, cada uno de cuyos términos sólo contiene parámetros de estado que varían en un determinado grupo de fenómenos. La energía total del sistema se descompone entonces en una suma de "energías" particulares independientes entre sí, que se denominan *"formas" de la energía.* Así tenemos: una energía mecánica (potencial y cinética), una química, una térmica, una eléctrica, una magnética, etc. Y es claro que para la aplicación del primer principio en un determinado grupo de fenómenos sólo interesa la expresión de la "forma" de energía correspondiente, aunque se desconozca la expresión primitiva total de la energía. De no ser así, las aplicaciones del principio serían prácticamente imposibles.

La conservación de la energía (§ 16) puede aparecer entonces bajo un nuevo aspecto: no sólo como energía de un sistema total,

(1) Un ejemplo se presenta con el descubrimiento de la "energía nuclear", que hay que agregar a las anteriormente conocidas, a saber: mc^2, siendo c la velocidad de la luz en el vacío.

sino como variaciones de los valores de las diversas formas de energía de cada porción, o del sistema total, que dejan invariable su suma. Desde este punto de vista muchos procesos naturales podrán interpretarse como *transformaciones de la energía*, a través de diversas "formas". Tal es el significado de la afirmación "la energía se transforma, pero se conserva": se transforma cualitativamente, pero se conserva cuantitativamente. La analogía del principio de la energía con el de conservación de la masa es aquí evidente.

ACEITE ESENCIAL DE YERBA MATE ELABORADA

(ILEX PARAGUAYENSIS ST. HILAIRE)

Por ADOLFO LEANDRO MONTES

SUMMARY

For the first time an essential oils from stored elaborated mate (ilex paraguayensis St. Hilaire leaves) was examined and its physical and chemical properties evaluated. This essential oils shows a very complex composition and more than sixty constituents were estimated. It contains eighteen free fatty acids, balsamic acids and a ketofatty-acid (main constituent of the oil), ester of those acids with aromatic and terpene alcohols, several phenolic and carbonyl compounds, hydrocarbons and an hydroxylactone.

La yerba mate, preparada a partir de hojas del *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire, por sapecado y tostado (1), desarrolla, durante el almacenado, luego de molida, un intenso aroma, característicos de la infusión que se consume en nuestro país y otros de Sudamérica.

No existiendo antecedentes sobre la composición de esta esencia, el autor, atendiendo a una sugestión del Dr. Alfredo Iacobacci, quien ofreció obtener el material para ello, decidió realizar un estudio de la misma.

Como la proporción de aceite esencial en la yerba mate es muy pequeña (inferior al 0,1 por mil), aunque por su intenso aroma hace suponer sea mayor, se partió, para ahorrar manipuleo de grandes cantidades de material, en vez de yerba mate molida almacenada, de su resinoide clorofórmico, obtenido (2) por la firma Martín y Cía. Ltda., de San Ignacio, Misiones, y que representa un diez por ciento de aquélla.

El estudio se hizo particularmente difícil por varios motivos; primero, porque aunque se partió de ochenta kilos de resinoide,

dado el escaso contenido en aceite esencial (unos 75 ml), impidió un fraccionamiento previo por destilación analítica ([3]), que hubiera facilitado la búsqueda de los componentes: segundo, la notable complejidad de composición del aceite esencial, puesta de manifiesto en el curso del estudio, y tercero, la presencia de componentes aun no catalogados entre los hallados en los aceites esenciales conocidos.

PARTE EXPERIMENTAL

I.

El resinoide clorofórmico de yerba mate elaborada, remitido al laboratorio, presentaba las siguientes características:

Aspecto: producto sólido, pulverulento, pegajoso.

Color: verde oscuro.

Olor: intenso y característico.

Solubilidad: total en etanol de 95°, cloroformo, acetona, éter etílico, butanol y toluol, dando soluciones de color verde.

Aceite esencial: 0,9 por mil (método AOAC por arrastre ([4])).

El aceite esencial obtenido en un primer ensayo, aplicando el método AOAC y que llamaremos (S) o por arrastre suave, presentó las siguientes características:

Aspecto: líquido oleoso límpido.

Color: amarillento verdoso.

Olor: intenso y agradable, característico de yerba mate.

Peso específico: 0,904 a 20°/20° C.

Indice de refracción: 1,4856 a 20° C.

Desviación polarimétrica: 11,2° a 20° C.

Absorción en el ultravioleta (de solución en etanol purificado uno en diez mil): máximos a 245-250 y 275 milimu, no muy intensos.

Indice de ácido: 16,1.

Indice de éster: 55,4.

Componentes carbonílicos (por precipitación como semicarbazona ([7]) y expresados en —CO—): 2,87 por ciento.

Composición de los ácidos, por cromatografía de partición en columna de ácido silícico (8), realizada por el Dr. A. Gordillo:

Acido fórmico: vestigios
„ acético: 1,4-2,0 por ciento
„ propiónico: vestigios
„ butírico: 4,9-4,5 por ciento
„ valeriánico: 16,7-18,0 por ciento
„ capróico: 76,6-75,8 por ciento.

Tanto el fraccionamiento de semicarbazonas por solubilidad, como la cromatografía en placas recubiertas de ácido silícico (9) indican que se trata de una mezcla de componentes carbonílicos.

Hidrocarburos (por cromatografía en placa recubierta de ácido silícico, desarrollando con éter de petróleo y revelando con fluoresceína y bromo (10):

dos componentes, con Rf a 0,88 y a 0,76, no saturados.

El resinoide tratado para obtener el aceite esencial quedó parcialmente en solución coloidal, que fue separada del insoluble por filtración a través de gasa. La solución fue salada y extraída con éter etílico. Eliminado el disolvente, se obtuvo un producto resinoso de color verde y aromático (recuerda también a la yerba-mate). De este resinoide se separaron:

a) una fracción de carácter ácido, por tratamiento con solución al 5 % de carbonato sódico;

b) una fracción fenólica, por tratamiento con HOK al 0,5 %. Es la fracción predominante, de color verde y aroma agradable, persistente (recuerda al del Mouse de chêne), con absorción en el ultravioleta (solución en etanol uno en diez mil) a 260 y 285-290 milimu), que da derivado como 2-4-dinitrofenilhidrazona (pardo anaranjado) con punto de fusión 265° C y un derivado bromado (amarillo) de punto de fusión 101° C.

c) una fracción de naturaleza lactónica, extraíble con HOK al 5 %, con absorción en el ultravioleta a 230-235 y 285-290 milimu, que indica naturaleza bencénica.

d) una fracción residual soluble en agua ácida, de la que se extrajo cafeína.

II.

De ochenta kg de resinoide clorofórmico se obtuvo, por arrastre con vapor, en autoclave, a una atmósfera de presión:

g 74,26 de aceite esencial (lo llamaremos (F), o por arrastre fuerte, para distinguirlo del (S).

Las características del aceite esencial (F) así obtenido son:

Aspecto: líquido oleoso límpido.

Olor: fuerte, algo desagradable (de yerbamate, pero con nota de ácido graso).

Peso específico: 0.9804 a 25°/25° C.

Indice de refracción: 1.4675 a 25° C.

Desv. polarim. $\frac{D}{25°}$: 2°.56.

Indice de ácido: 100.

Indice de éster: 88,8

Carbonílicos (Bryant & Smith ([11]) : 5.05 por ciento en — CO —

Fenoles (por absorción alcalina ([12]) : 2,68 por ciento.

Alcoholes libres (Fiore ([13]) : 2.2 % en feniletílico.

Como puede observarse, las características físico-químicas son distintas de las del aceite esencial (S), siendo más oscuro y conteniendo un alto porcentaje de ácidos libres y componentes más pesados, que han destilado por efecto del arrastre con vapor a presión. Este mismo aceite esencial fue luego rectificado por arrastre en condiciones suaves, como el primero, y se obtuvo un producto (lo llamaremos FR, para distinguirlo de los otros) con las siguientes características:

Aspecto: líquido oleoso límpido.

Color: amarillo oro.

Olor: intenso a yerba mate, algo graso.

Peso específico: 0,9566 a 20° C.

Indice de refracción: 1,4631 a 20° C.

Desv. polarim. $\frac{D}{20° C}$: 3°.

Indice de ácido: 91,8.

Indice de éster: 168,9.

Diferencia entre el límite de éster después de acetilar (Fiore) y el original (corresponde a alcoholes libres): 87.

III.

Sobre el aceite esencial (F) se hicieron las siguientes determinaciones físicas:

1. Absorción en el ultravioleta (se usó un aparato Carl Zeiss, modelo PMQ II, donado a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

   a) El aceite esencial, en solución en etanol purificado, en la concentración de uno en diez mil, dio máximos poco notables, a: 250 y 270 milimu;

   b) El aceite esencial libre de ácidos, fenoles y carbonílicos, y en solución alcohólica, mantiene máximos a: 250 y 275 milimu, lo que indicaría la presencia de componentes bencénicos.

2. Cromatografía en fase gas-líquido ([14], [15], [16] y [17]).

   Se usó un aparato Perkin Elmer, modelo 154-C, donado a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

   Se ensayaron diversas fases fijas para la partición, y como gas, nitrógeno, puro y seco.

   a) Con "saib" (diacetatohexaisobutirato de sacarosa), suministrado por Indarco S.R.L., representantes de Eastman Company; se uso en la proporción del 10 % sobre tierra de infusorios lavada y en columna de vidrio de un metro de largo (en U) por ¼" de diámetro; se realizaron cromatografías a 150-175° C y 200° C;

   b) Con polisuccinato de dietileno glicol sobre Chromosorb R (columna "P" de Perkin Elmer) en columna de acero inox. de 1 m × ¼"; se hizo cromatografía a 150° C.

Se transcriben a continuación las tablas de tiempos de retención correspondientes a varios cromatogramas obtenidos con una y otra fase fija y en las condiciones que en cada caso se indican, como también los gráficos correspondientes.

Se han obtenido numerosos cromatogramas de fracciones de los aceites esenciales (F) y (FR), pero no se transcriben en su totalidad para ahorrar espacio, habiéndose seleccionado para su transcripción los más ilustrativos.

N° 1

Cromatograma del aceite esencial (F) libre de ácidos, fenoles y la mayor parte de los componentes volátiles (mediante destilación en columna analítica) obtenido usando: columna « P » de un metro, a 150°C y 4 psi (21,6 ml/min)

Pico registrado	Tamaño	Tiempo de ret. en min.
1º	muy pequeño	0,4
2º	pequeño	0,8
3º	„	1,0
4º	„	2,0
5º	„	2,6
6º	mediano	3.1
7º	pequeño	3,8
8º	„	4,2
9º	mediano-grande	4,7
10º	muy pequeño	5,6
11º	mediano-grande	6,2
12º	muy pequeño	7,6
13º	muy pequeño	8,0
14º	mediano	9,4
15º	„	9,7
16º	mediano-pequeño	10,6
17º	mediano-pequeño	13,0
18º	mediano	15,2
19º	„	15,9
20º	muy pequeño	17,6
21º	„ „	17,9
22º	„ grande	19,4
23º	mediano	22,2

En el cromatograma N° 1 transcripto faltan, indudablemente, los componentes más pesados, que, presentes en pequeña proporción (por ejemplo los fenólicos), tienen tiempos de retención muy altos y no son bien registrados.

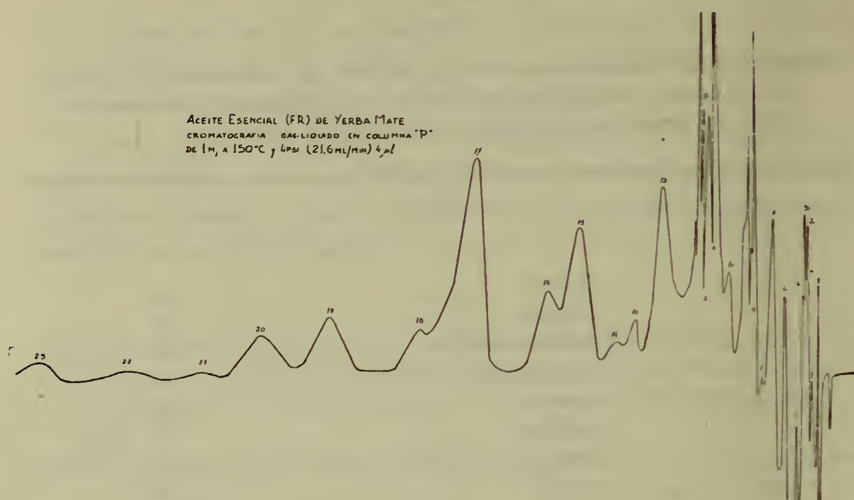
N° 2

Cromatograma del aceite esencial (F) después de saponificado y eliminados los ácidos combinados: constituido en consecuencia por alcoholes, éteres e hidrocarburos. Columna « P » a 150°C y psi.

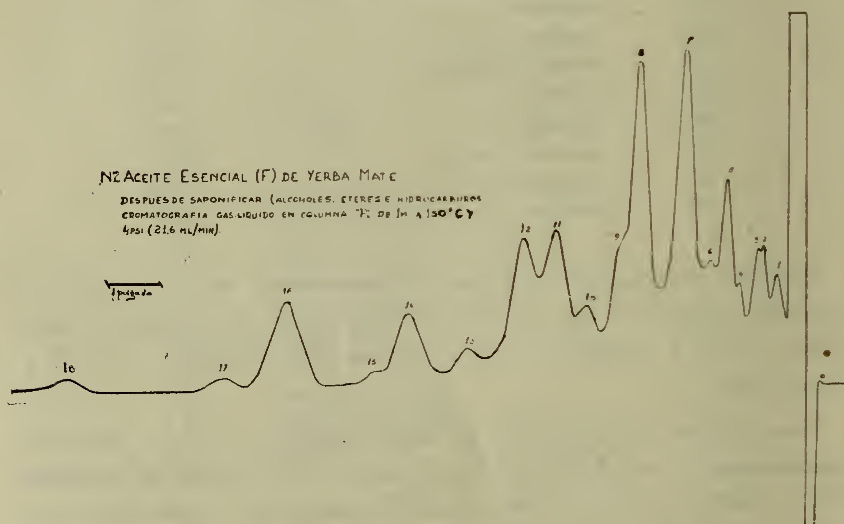
Pico registrado	Tamaño	Tiempo de ret. en min.
1º	mediano	0,8
2º	pequeño	1,5
3º	pequeño-mediano	2,0
4º	” ”	2,3
5º	pequeño	2,9
6º	mediano	3,3
7º	pequeño	4,0
8º	grande	4,9
9º	grande	6,8
10º	mediano adosado	7,2
11º	mediano-pequeño	8,5
12º	mediano	9,7
13º	mediano	10,9
14º	mediano-pequeño	12,9
15º	mediano	15,2
16º	pequeño	16,5
17º	mediano-grande	19,7
18º	pequeño	22,1
19º	mediano	28,0

Podrían corresponder en este cromatograma los picos: 12°, a furfuril alcohol, el 13° a borneol-terpineol, el 15° a alcohol bencílico, el 16° a geraniol, el 17 a alcohol hidrocinámico y el 19° a feniletílico.

También se cromatografió el aceite esencial (FR) en distintas condiciones y con las fases fijas "saib" y "P". Con la columna "P" a 150° C y 4 psi se obtuvieron 23 picos, que en general coinciden con los del cromatograma N° 1; por ejemplo, los de Tpo. de retención 2,0 (probablemente felandreno), de 5,7, que dio reacción positiva de furfural por burbujeo en anilina acética y el de 10,6, que corresponde a borneol.



Cromatograma 1

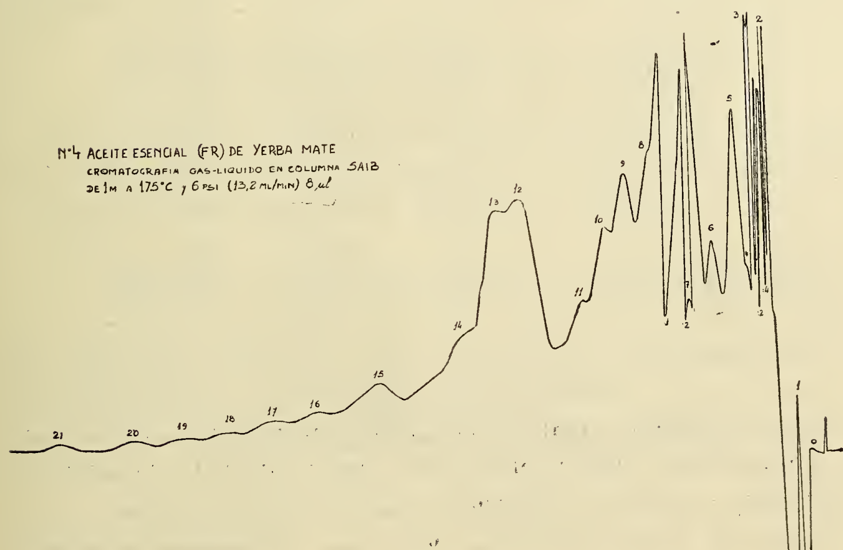


Cromatograma 2

Nº 3

Cromatograma gas-líquido de aceite esencial (FR) de yerbamate, obtenido con columna de «saib» a 175ºC y 6 psi de N_2 (13,2 ml/min)

Pico registrado	Tamaño	Tiempo de ret. en min.
1º	pequeño	0,4
2º	muy grande	1,4
3º	mediano	1,8
4º	pequeño	1,9
5º	mediano-grande	2,3
6º	mediano-pequeño	3,1
7º	muy grande	3,9
8º	mediano	5,2
9º	mediano	6,0
10º	mediano-pequeño	6,8
11º	pequeño	7,5
12º	mediano	9,6
13º	mediano	10,4
14º	pequeño	11,6
15º	mediano	14,7
16º	pequeño	17,2
17º	,,	18,0
18º	,,	19,6
19º	,,	21,4
20º	,,	23,0
21º	,,	26,4



Cromatograma 3

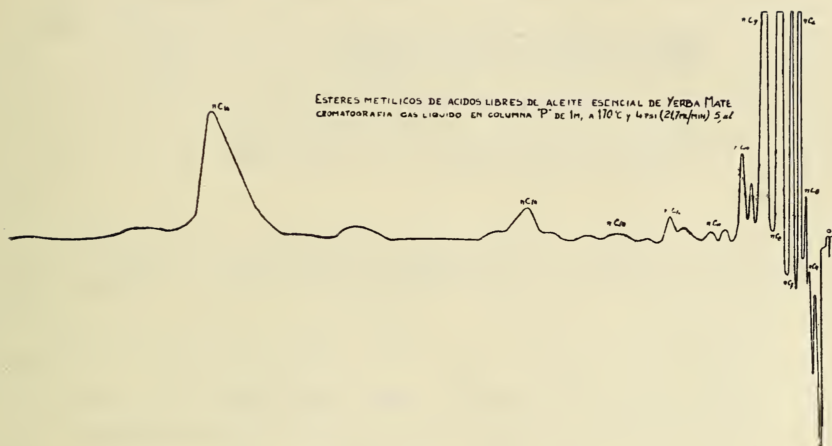
Por la diferencia de tiempos de retención con la columna "P" puede considerarse que este cromatograma tiene unos ocho componentes más pesados que el nº 1. En los primeros componentes hay más superposiciones que en la columna "P" que ha demostrado mayor poder resolutivo.

También se hizo una investigación de la naturaleza de los componentes principales, corriendo una cromatografía en columna de "saib" a 150° C y empleando 20 microlitros de aceite esencial (FR), haciendo burbujear en reactivo de carbonílicos (solución de 2-4-dinitrofenilhidrazina en ClH 2N) y de ésteres (potasa alcohólica muy diluida con fenolftaleína) y repitiendo la cromatografía para hacer burbujear cada componente separado en etanol purificado y determinar la absorción en el ultravioleta. Se obtuvieron los resultados que se tabulan a continuación.

Cromatograma de aceite esencial (FR) de yerbamate para reconocimiento de componente. Columna de «saib» a 150°C y 4 psi (18 ml min)

Pico	Tiempo de ret. en min.	Carbonílico	Ester	Abs. en ultravioleta máximos a milimu
1°	0,8 (peq.)	neg.	neg.	a 220 suave
2°	invertido	neg.	ácidos	no
3°	1,8 (med.)	neg.	neg.	255-260 y 265-272
4°	3,0 (med.)	neg.	dudoso	225 suave
5°	3,8 (med.)	positivo	dudoso	225 fuerte
6°	5,8 (grande)	positivo	positivo	225 fuerte
7°	7,8 (med.)	neg.	dudoso	265 suave
8°	9,6 (muy gr.)	neg.	positivo	240 fuerte
9°	13,6 (muy gr,)	positivo	positivo	230 s y 277
10°	17,4 (grande)	positivo	positivo	225 y 285 fuerte
11°	19,6 (med.)	neg.	positivo	220 y 277 suave
12°	29 (muy peq.)	neg.	positivo	243 suave
13°	38 (pequeño)	neg.	neg.	225 y 275

Si observamos los resultados vemos que hay varios picos que acusan reacción positiva de carbonílico y éster; corresponderían a ésteres del ácido cetónico componente principal del aceite esencial (picos 6°, 9° y 10°) de ellos el 9° y 10° de alcoholes bencénicos y el 6° de terpénico o alifático; el pico 11° correspondería a un caprilato de alcohol bencénico, por el olor y absorción en ultravio-



Cromatograma 4

leta y el 12° a éster de ácido graso y alcohol terpénico; también el 8° sería un éster de ese tipo. El 5° pico podría corresponder a un carbonílico con dieno o doble ligadura conjugada respecto del carbonilo. Es indudable que la resolución ha sido mala, comparando el cromatograma con el obtenido con la columna "P" a 150° C y que cada pico puede incluir a varios componentes.

IV.

Fraccionamiento químico del aceite esencial (F)

A los fines de la identificación de los componentes se practicó el fraccionamiento por vía química ([18]) del aceite del aceite esencial (F) obtenido por arrastre con vapor a presión.

I. *Acidos libres.* — Mediante solución al 5 % del carbonato sódico se procedió a extraer los ácidos libres, previa dilución con éter etílico para fluidificar el aceite y repitiendo la extracción hasta que la solución de carbonato resultó incolora.

Sobre 10 g de aceite esencial se obtuvieron g 3,1470 de ácidos libres.

Los ácidos libres fueron fraccionados por arrastre con vapor de agua, obteniendo:

	Por ciento
Acidos volátiles solubles en agua..........	30,9
» volátiles insolubles en agua.........	27,9
» balsámicos no volátiles.............	12,3
Residuo resinificado (probablemente polimerizado del ácido cetónico, ver más adelante)................................	27,9

a) Sobre g 0,7348 de ácidos libres totales se determinó el índice de carbonilo aplicando el método de Bryant y Smith, con pHmetro.

Se obtuvo 5,47 % de —CO—, que expresado en ácido monocetónico de PM 212 (véase más adelante) corresponde a 41,4 % de este ácido en la mezcla de los ácidos libres. Como el porcentaje de ácidos arrastrables insolubles, uno de cuyos componentes mayores es el ácido cetónico, sólo llega a 27,9 % es evidente que el producto resinoso no arrastrable proviene del ácido cetónico.

b) La fracción de ácidos volátiles solubles en agua fue recuperada y metilada (por ebullición a reflujo con metanol puro en presencia del ácido sulfúrico) y luego estudiada por cromatografía gascosa (se usaron como fases fijas "saib", "P", "R" o polipropileno glicol de PM 550 y grasa de silicona) empleando como patrones de comparación éstes metílicos de ácidos puros.

Usando como fase fija "P" (polisuccinato de dietileno glicol) y a las siguientes temperaturas se obtuvieron los tiempos de retención que se transcriben para los ésteres metílicos patrones:

	« P » a 130°C y 3 psi (17,9 ml min)	« P » a 170°C y 4 psi (21,7 ml min)
Ester metílico de iso C_4......	1,0	0,4
» de n C_4	1,1	—
» de iso C_5......	1,5	1,5
» de n C_5	—	0,65
» de n C_7	4,4	1,3
» de n C_8	7,5	1,8
» de n C_9	9,9	2,5
» de n C_{12}.......	33,9	6,3
» de n C_{14}.......	—	13,0

Con estos datos se prepararon los ábacos a cada temperatura para identificar los ácidos separados del aceite esencial de yerba-mate de acuerdo con los tiempos de retención obtenidos por cromatografía de sus ésteres metílicos en aquellas condiciones.

En columna "P" a 130°C se identificaron de esta manera los ácidos:

iso C_4, poco- n C_4, poco- n C_5, mediana cantidad- n C_6, mucho- n C_7, mediana- n C_8, mucho- n C_9, mediana y n C_{10}, poco.

En igual columna pero a 170°C se identificaron:

n C_4 o iso C_5, poco- n C_5 poco- n C_6, mucho- n C_7, mucho- n C_8, mucho- n C_9 mucho- iso C_{10}? - n C_{10}, mediana- n C_{11}, poco- n C_{12}, mediana- n C_{13}. poco- n C_{14}, mediana iso C_{16} ? y n C_{16} mucho.

Con la misma columna "P" y a 200°C y 5 psi (25 ml/min) se obtuvo:

Ester metílico de n C_8	0,2 min
» de n C_{12}	1,7 »
» de n C_{14}	3,35 »

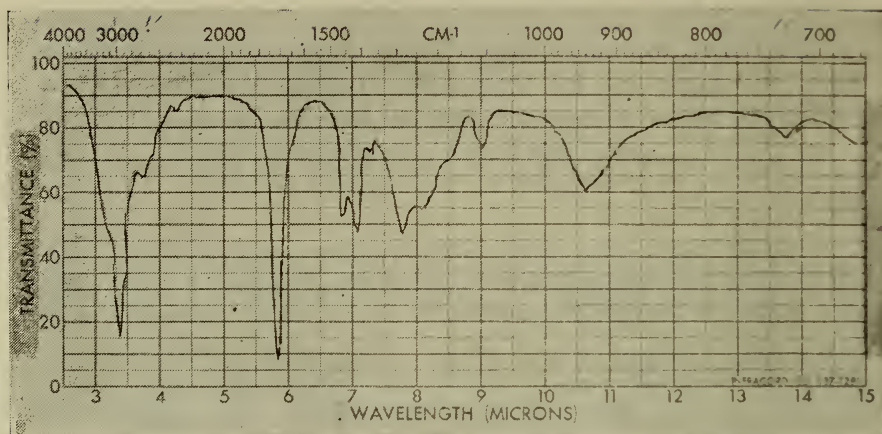
Nota. — En la mezcla proveniente del ac. es. de yerbamate, además de los picos antes observados aparecieron, usando esta fase fija, dos con tiempos de 9,3 peq (n C_{17}) y 10,8 peq (n C_{18}).

c) *Acidos volátiles insolubles en agua.* Se pudieron separar dos ácidos; el primero en destilar fue un ácido amarillo líquido de olor algo desagradable graso que recuerda a la yerba-mate; el segundo blanco que condensaba en el refrigerante, sólido y de olor suave, graso.

c-1) El ácido líquido predominante, fue examinado física y químicamente para determinar sus características e identificarlo. Se determinaron:

1. Indice de refracción a 150°C: 1,4410.

2. Temperatura de fusión (en Kofler de platina enfriable): —14° a —12°C.



Acido cetónico de aceite esencial de yerbamate

ESTER METILICO DE ACIDO CETONICO DE AC ES DE YERBA MATE
COLUMNA "P" DE 1M; A 210°C y 24.3 ML/MIN 2μl

ESTER METILICO DE ACIDO SOLIDO DE AC. ES. DE YERBA MATE
COLUMNA "P" DE 1M; A 210°C y 24,3 ML/MIN 20μl

4 CETO n C12 — n C14 — n C16 — n C14

Cromatograma 5

3. Peso molecular medio, por netralización:

(para g 0,:180 de ácido se gastó ml 15,0 de álcali 0,1N): 212; otra determinación dio: 214,7.

Peso molecular por fusión con alcanfor [19]:

(para g 0,0070 de ácido y g 0,0355 de alcanfor se observó un descenso de temperatura de fusión del alcanfor de 38°C y para g 0,0092 y g 0,0527 respectivamente, de 34°C; en promedio dio PM: 206. 6

4. Dio reacción positiva de grupo carbonílico, preparándose los siguientes derivados:

oxima, con punto de fusión 65°C
semicarbazona 110°C

2-4-dinitrofenilhidrazona, con punto de fusión 100°C (color rojo),

complejo con Girard-T I_2Hg [20] con punto de fusión 100°C.

El complejo con reactivo Girard-T es descompuesto por ácido mineral, lo que indica se trata de función cetónica.

5. Aplicando el método de Bryant y Smith se obtuvo 12,6 % de —CO—, lo que corresponde a un PM de 222 (para una función cetona) (para g 0,1204 del ácido liberó ácido del ClH, $HONH_2$ neutralizado con ml 1,09 de álcali 0,5N).

6. La absorción en el ultravioleta acusó inflexiones a 250 y 280 mμ.

7. La absorción en el infrarrojo dio una curva que corresponde a un ácido cetónico alifático, con gran absorción a 1720 cm^{-1} [21] y a

3000 cm^{-1}
2900 „ que corresponden a los grupos $—CH_2$ y $—CH_3$
2700 „

8. Por cromatografía gas-líquido en columna "P" a 210°C y flujo de 24,3 ml/min dio un pequeño pico que corresponde a n C_{14} (impureza) y uno muy grande que coincide con el de n C_{16}.

9. Por oxidación con solución de permanganato de potasio en medio ligeramente alcalino (22) se obtuvo: a partir de g 0,22 de ácido: g 0,1314 de insoluble (ácidos grasos) y un resto soluble diácido, que frente a la oxidación con sol de MnO_4K en medio ácido se comporta como mezcla de succínico y otros ácidos dibásicos pero no como oxálico.

La fracción insoluble (ácidos grasos) fue metilada y cromatografiada en colubna "P" a 170°C, obteniéndose seis picos, con amplio predominio de dos, que correspondieron a n C_8 y n C_9, lo que indicaría que la función cetónica está ubicada en posición C_4 con respecto al carboxilo, dando por oxidación por rotura de la molécula ácido monobásico en C_8 o en C_9 y el dibásico correspondiente en C_3 o en C_4, preferentemente.

De todas las determinaciones efectuadas se deduce que al ácido cetónico componente predominante en el aceite esencial de la yerbamate, correspondería una estructura alifática lineal y la fórmula: 4-ceto-n-dodecanoico


$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ con peso molecular 214,2

c-2) El ácido sólido volátil, por arrastre con vapor en medio fuertemente ácido mineral, recristalizado de alcohol de 50° presenta las siguientes características:

1. Temperatura de fusión (Kofler): 60°5.

2. Es saturado: índice de yodo, por método Rosemund (23): 0.

3. Por metilación y cromatografía gaseosa en columna "P" a 210°C dio un pico predominante correspondiente a n C_{16} y dos pequeños (impurezas) correspondientes a n C_{14} y n C_{18} (ácidos mirístico y esteárico). Se trata, en consecuencia, de ácido palmítico.

Resumiendo, en cuanto a ácidos libres se refiere, se han encontrado en el aceite esencial de yerbamate los siguientes:

1. ácido	iso C_4	en pequeña proporción
2. »	n C_4	»
3. »	iso C_5	»
4. »	n C_5	»
5. »	n C_6	en alta proporción
6. »	n C_7	»
7. »	n C_8	»
8. »	n C_9	»
9. »	iso C_{10}	en peq. »
10. »	n C_{10}	en mediana proporción
11. »	n C_{11}	en peq. »
12. »	n C_{12}	en peq. »
13. »	n C_{13}	en peq. »
14. »	n C_{14}	en mediana proporción
15. »	n C_{16}	en mediana »
16. »	n C_{17}	en peq. proporción
17. »	n C_{18}	en peq. »

18. Un 4ceto-n-C_{12} (4cetoláurico), en fuerte proporción
19. Ácidos balsámicos
20. Presentes también, aunque en muy pequeña proporción, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, de acuerdo a lo registrado en cromatografía gaseosa en columna « saib » a 200°C y por cromatografía de partición en columna de ácido silícico.

II. *Componentes fenólicos.* — Fueron separados del aceite esencial libre de ácidos, mediante absorción con solución acuosa de HOK 0,5 % y luego liberados por acidificación mediante ácido mineral.

A partir de 10 g de aceite esencial se obtuvieron g 0,2676 de fenoles, lo que representa un 2,67 %.

Se aplicó la cromatografía en placa recubierta de ácido silícico usando para el desarrollo mezcla de éter de petróleo 60°-70° C) con acetato de etilo en la proporción 7:3 y para el revelado p-nitroanilina diazotada en solución neutra ([25]). Se obtuvieron siete manchas, a saber:

Mancha	amarilla rosada con Rf	0,90
»	rojiza	0,81
»	anaranjada amarillenta	0,73
»	anaranjado rojiza	0,66
»	rojiza	0,42
»	amarilla anaranjada	0,37
»	pardo oscura	base

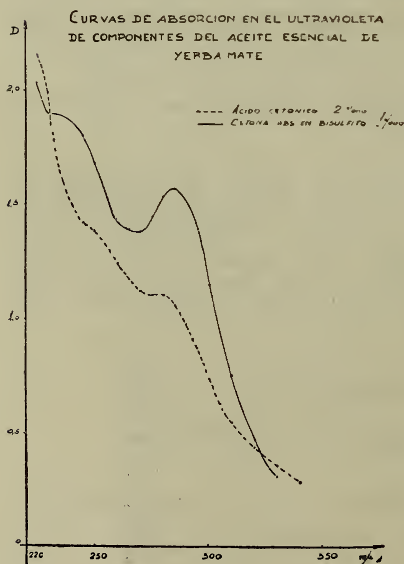
En iguales condiciones se obtuvo para fenoles patrón estos valores:

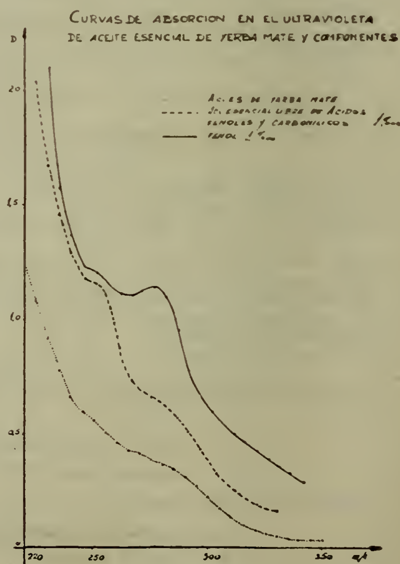
Fenol Rf....	0,59	m-cresol......	0,58	o-cresol......	0,77
Eugenol......	0,69	isoEugenol...	0,71	Carvacrol....	0,83
Timol........	0,88	Guayacol.....	0,68	Ald. salicílico.	0,69
Vainillina....	0,14	y resorcina 0,20.			

De los resultados obtenidos se deduce que de los siete componentes fenólicos encontrados, cuatro pueden ser menofenólicos y tres polifenólicos o de función mixta fenol y aldehido, etc.

Tratando la solución alcohólica de fenoles con sulfato de 2-4-dinitrofenilhidrazina se obtuvo un derivado con temperatura de fusión 162°C.

El residuo fenólico, libre de componentes carbonílicos, presenta índice de refracción 1.5085 a 17°C. olor fenólico poco aromático, absorción en el ultravioleta con máximos a 250 μ poco notables y más intenso a 275 μ. De esta fracción, que sobre placa recubierta de ácido silícico da una mancha predominante con Rf entre los del fenol y el o-cresol, se obtuvo un 3-4-dinitrobenzoato ([21]) predominante con punto de fusión 137-138° C. que corresponde al del 2-5-dimetilfenol o 2-5-xilenol.





Cromatograma 6

III. *Componentes carbonílicos.* — Se hizo una separación de componentes carbonílicos mediante reactivo Girard-T. El complejo obtenido, soluble en agua, fue separado del resto del aceite esencial y tratado con ácido mineral para separar las cetonas. La fracción cetónica fue luego tratada con solución saturada de bisulfito de sodio, dividiéndosela así en dos fracciones cetónicas, una soluble y otra insoluble en bisulfito:

a) La cetona insoluble en bisulfito de sodio presentó las siguientes caracteríctics:

índice de refracción a 20°C, 1,4440

2-4-dinitrofenilhidrazona roja con pto de fusión 111°C
es ácida (g 0,0316 consumen 1,20 ml de álcali 0,1N)

Absorción en el infrarrojo: dio un curva idéntica a la del ácido cetónico antes mencionado, coincidiendo con él las propiedades antes transcriptas. Luego la cetona insoluble en bisulfito es el ácido cetónico libre.

b) La cetona soluble en solución saturada de bisulfito sódico, liberada con álcali, se la halló presente en la proproción de 4,32 % en el aceite esencial (g 0,4324 para 10 g de aceite). Se trata de un producto amarillo pálido, de olor agradable, algo almendrado, con las siguientes características:

índice de refracción 1,4933 a 17°C

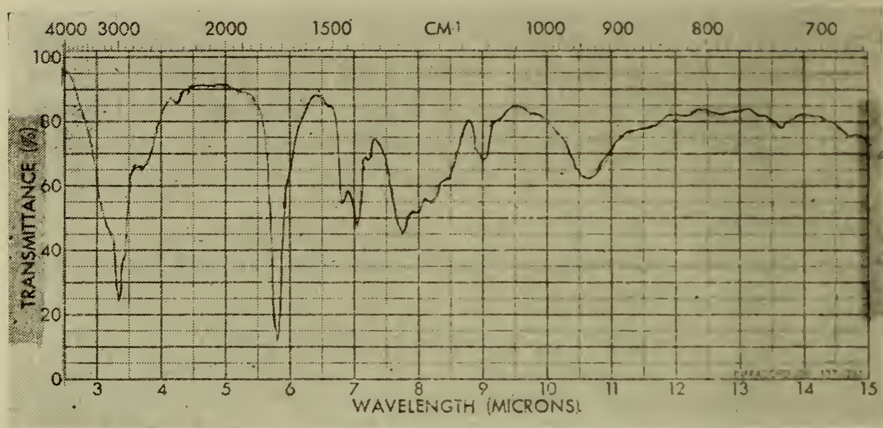
2-4-dinitro-fenlhidrazona rojo pardo con pto de fusión 165-168°C
semicarbazona con punto de fusión 175-180° C

Absorción en el ultravioleta con máximo a 280-285 milimu e inflexión a 240 milimu.

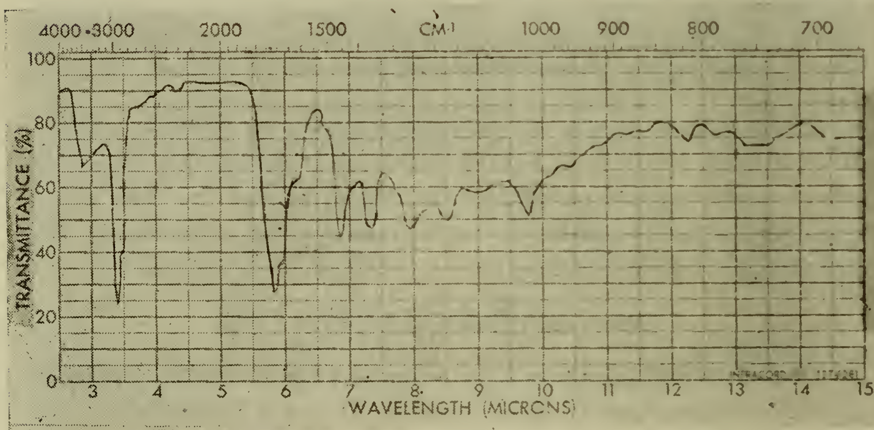
Curva de absorción en el ultravioleta de la 2-4-dinitrofenilhidrazona con máximos a 225, 305 y 390 milimu (similar a la del cinamaldehido).

Curva de absorción en el infrarrojo (se adjunta) correspondiente a producto carbonílico, con doble ligadura, grupos —CH_3 y —CH_2 y anillo aromático.

Se determinó el peso molecular mediante el método del descenso de la temperatura de fusión del alcanfor (para g 0.0046 de cetona y 9 0,0328 de alcanfor se obtuvo un descenso del punto de fusión de 27°5 C) obteniendo PM: 204.



Cetona de aceite esencial de yerbamate insoluble en bisulfito



Cetona de aceite esencial de yerbamate soluble en bisulfito

Por sus características se trata de una cetona bencénica con cadenas laterales largas.

Se han encontrado de ese tipo: la valerofenona que da una 2-4-dinitrofenilhidrazona de punto de fusión 166°C y la n-amilfenilcetona que da para igual derivado un punto de fusión de 168°C.

c) *Aldehidos.* — El resto de producto reaccionante con el reactivo Girard-T, no descompuesto mediante ácido mineral (aldehidos) por agregado de yoduro mercúrico ([20]) dio un complejo de color arena, con punto de fusión 145°C.

Descomponiendo ese complejo con ácido sulfúrico en caliente y destilando se obtuvo una pequeña cantidad de aldehido que dio una 2-4 idinitrofenilhidrazona con punto de fusión 252° C, de tipo netamente bencénico.

Por otra parte, del destilado volátil obtenido del aceite por destilación con columna a un vacío de 30 mm se obtuvo una fracción que dio un derivado 2-4-dinitrofenilhidrazona mixta con puntos de fusión 183°C y 204°C (Kofler) que correspondían al furfural. Se confirmó cuando se hizo la cromatografía gaseosa de la fracción y reacción por burbujeo del pico cuyo tiempo de retención coincidía con el del furfural, en clorhidrato de anilina, obteniéndose una neta coloración roja, por formación de la base de Schiff. (Tiempo de retención 5,7 min en columna "P" a 150°C y 4 psi, flujo 21,6 mil/min).

IV. *Esteres.* — Por saponificación del aceite esencial libre de ácidos, fenoles y carbonílicos, se procedió a separar los ácidos combinados como ésteres. Separada la fracción oleosa, las sales potásicas de los ácidos fueron descompuestas para liberarlas, los ácidos extraidos y luego metilados y sometidos a cromatografía gaseosa. También se hizo el fraccionamiento por arrastre con vapor de agua, obteniendo como en el caso de los ácidos libres: ácidos volátiles solubles en agua, ácido cetónico líquido, ácido volátil sólido y balsámicos. Los ácidos volátiles obtenidos coinciden también con los libres.

V. *Alcoholes.* — Sobre el aceite esencial saponificado, separando la porción aceitosa (alcoholes, éteres e hidrocarburos) se procedió a hacerla reaccionar con cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo en medio bencénico; se obtuvieron distintos derivados separables por adición de distinta proporción de éter de petróleo a su solución bencénica, a saber:

derivado cristalino de punto de fusión 106°C (Kofler)

(entre los tabulados el beta-feniletílico da punto de fusin 108°C). En el cromatograma n° 2 transcripto correspondería, por su tiempo de retención al componente n° 19.

cristalino con punto de fusión 91°C (Kofler)

(entre los tabulados el hidrocinámico y el fenilpropílico

dan derivado de punto de fusión 92°C). En el cromatograma n° 2 estaría ubicado en el pico n° 17.

en placas marrón claro con punto de fusión 156°-158°C

(entre los tabulados el borneol da derivado con punto de fusión 156°-157°C). En el cromatograma n° 2 estaría ubicado en el pico n° 13.

En la cromatografía gaseosa del aceite saponificado y libre de ácidos, fenoles y carbonílicos; en la n° 2 transcripta se ubicaron otros alcoholes, como el bencílico (pico 15°) y el geraniol (pico n° 16) sin confirmación, por falta de muestra.

VI. *Otros componentes.* — Mediante tratamiento del aceite esencial, libre de ácidos, fenoles y carbonílicos, con solución de HOK al 5 % se logró separar un componente aromático, con índice de refracción 1,5000 a 20°C, que dio:

un derivado bromado de punto de fusión 96°C;
un picrato de punto de fusión 118°C;
el espectro obtenido en el infrarrojo corresponde a una lactona.

Por cromatografía gaseosa se observa la presencia de componentes volátiles tipo hidrocarburos: el principal de ellos con un tiempo de retención que coincide con el del felandreno (tiempo 2.0 min en columna "P" a 150°C y 4 psi de nitrógeno).

RESUMEN

El aceite esencial de yerbamate es un producto intensamente aromático, presente en el producto elaborado y estacionado, en unua proporción aproximada del 0.1 por mil.

De acuerdo con el método de extracción, presenta variaciones en sus características. En efecto, obtenido por arrastre suave (por ebullición a reflujo del resinoide clorofórmico en agua y recogido en trampa), resulta el de color más claro y olor más agradable (S) y el menos ácido; el obtenido por arrastre con vapor a una atmósfera de presión en autoclave (F) es oscuro, con alto contenido en ácidos y componentes pesados y de olor fuerte, algo desagradable directamente; el mismo aceite, rectificado por arrastre

en balón por agua a ebullición y a reflujo y recogido en trampa (FR) resultó de color amarillo oro, con olor menos agresivo, menos ácido y más aromático. Las características de los tres aceites esenciales son:

Aceite esencial	(S)	(F)	(FR)
Aspecto	oleoso límpido	oleoso límpido	oleoso límpido
Color	amarillo verdoso	ámbar rojizo	amarillo oro
Olor	intenso agradable	fuerte agresivo	intenso aromático algo ácido
Peso específico	0,904 a 20°C	0,9804 a 25°C	0,9566 a 20°C
Ind. de refracción	1,4859 a 20°C	1,4675 a 25°C	1,4631 a 20°C
Desv. polarimétrica	11,2°	2,56°	3,0°
Ind. de ácido	16,1	100	91,8
Ind. de éster	55,4	88,8	168,9
Carbonílicos en -CO- por ciento	2,9	5,05	—

Los componentes del ácido esencial de yerba mate son numerosos, predominando en los (F) los ácidos y ésteres y entre los ácidos el 4-cetoláurico, el palmítico y los normales en C_6, C_7, C_8 y C_9; en total 18 ácidos grasos (incluyendo el cetónico) y balsámicos, libres y combinados, con distintos alcoholes, entre los que se han ubicado por cromatografía gaseosa (confirmando algunos por sus 3-5-dinitrobenzoatos): feniletílico, hidrocinámico, borneol, bencílico y geraniol. Entre los componentes carbonílicos contiene el ácido cetónico mencionado, furfuraldehido, una cetona bencénica con cadenas laterales, un aldehido bencénico y fenolcarbonílicos. Contiene varios componentes fenólicos, siete según la cromatografía en placa, con predominio de un fenol cuyo 3-5-dinitrobenzoato corresponde al del 2,5-Xilenol. Entre otros componentes contiene algunos hidrocarburos (probablemente felandreno) y una hidroxilactona.

En total se puede estimar, con los datos de la cromatografía gaseosa del aceite libre de ácidos y fenoles (23 componentes como mínimo, en columna "P" a 150° C) más los registrados en cromatografía con columna de "saib" (a 175° C aparecen ocho componentes más pesados, no registrados en la columna "P"), los ácidos

libres identificados y los fenólicos registrados por la cromatografía en placa, que el aceite esencial de yerba mate contiene más de sesenta componentes.

CONCLUSIONES

El aceite esencial de yerba mate (hojas de *Ilex paraguariensis* o *I. paraguayensis* Saint Hilaire elaboradas y almacenadas) es intensamente aromático y está acompañado, en el producto, por un resinoide también de olor agradable e intenso. La proporción de aceite esencial es baja, del orden del 0.1 por mil en la yerba mate y de 1,0 por mil en el resinoide clorofórmico preparado a partir de la misma, que representa el 10 % con respecto a la yerba. La composición del aceite esencial es muy compleja, conteniendo más de sesenta componentes, entre los que predominan los ácidos grasos, uno cetónico y balsámicos y sus ésteres (de alcoholes bencénidos y terpénicos), encontrándose en menor proporción componentes carbonílicos, fenólicos, lactonas e hidrocarburos; difícilmente reconstituible en su composición natural, que resulta de las trasformaciones sufridas en su composición luego de ser sometidas las hojas al sapecado y tostado y almacenadas después de molidas.

Constituye la presente la primera contribución al conocimiento de las características y la composición de este notable producto aromático, de peculiar aroma, característico de un estimulante de amplio consumo en Sudamérica.

BIBLIOGRAFIA

1. Samaniego, C.: "Ilex paraguayensis-Yerba mate-Caa".
2. Naves, I. R. y Mazuyer, G.: "Les parfumes naturels. Essences concretes, resinoides, huiles et pommades". — París, 1939.
3. Montes, A. L.: "Analítica de los productos aromáticos". — INTA, Bs. Aires, 1961. Cap. III, p. 143.
4. "A.O.A.C. Official Methods of Analysis of the..." — Wáshington, 1955, p. 516.
5. Montes, A. L.: obra citada (3), Cap. III.
6. — Obra citada (3). Cap. II.
7. Richaud, B.: Tesis doctoral. Fac. de Ciencias Exactas y Naturales. Bs. As., 1953, y J. of Chemical Soc. *1*, 1384 (1929).

8. Gordillo, A. L. y Montes, A. L.: Anales de la Soc. Científica Arg., CXLI, 53 (1960).

9. Fridman, B.; Troparewsky, A. y Montes, A. L.: Anales de la Asoc. Quím. Arg. *45*, 248 (1957).

10. Montes, A. L.: Obra citada (3). Cap. I, p. 42.

11. — Obra citada (3). Cap. III, p. 178.

12. — Obra citada (3). Cap. III, p. 180.

13. — Obra citada (3). Cap. III, p. 167, y Guenther, E: The essential oils. Vol. I, 277 (1948).

14. Desty, D. H.: "Gas chromatography". — Ac. Press. N.Y. 1958.

15. Bayer, E.: "Gas Chromatography". — Elsevier Publ. Co. N. York. 1961.

16. Montes, A. L.: Obra citada (3). Cap. I, p. 61.

17. Walsh, J. T. & Merrit, Ch.: An. Chem. *32*, 1378 (1960).

18. Montes, A. L.: Obra citada (3). Cap. VII, p. 266.

19. Gattermann, L. y Wieland, E.: "Prácticas de Química Orgánica", p. 91 (1927).

20. Montes, A. L. y Wiernik, M.: Anales Asoc. Quím. Arg. *48*, 163 (1960).

21. Farnow, H. y Farnow, H. y Porsch, F.: Dragoco Berichte VII, nº 3, 47 y nº 4, 83 (1960).

22. Ralston, A. W.: "Fatty acids and their derivatives". — J. Wiley & Sons. N. Y. 1948.

23. Rosemund Kuhnhenn: Z. Nahr u. Genuss, *46*, 154, p. 11 (1923).

24. Montes, A. L.: Obra citada (3). Cap. IV, p. 231.

25. Vázquez, A. T. y Montes, A. L.: "Cromatografía de componentes fenólicos de aceites esenciales", a publicar en Anales de la Asoc. Quím. Arg. de 1963, tomo 51.

26. Montes, A. L.: Anales de la Asoc. Quím. Arg. *50*, 3 (1962).

Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Buenos Aires. Buenos Aires, setiembre 7 de 1963.

BIBLIOGRAFIA

De Fina, A. L., F. Giannetto, A. E. Richard y L. J. Sabella, 1963. *Difusión geográfica de cultivos índices en la provincia de Mendoza y sus causas.* Publicación nº 83 del Instituto de Suelos y Agrotecnia del INTA, 79 páginas, Buenos Aires.

En esta publicación se analiza la difusión geográfica y el comportamiento, dentro de la provincia de Mendoza, de los 18 cultivos índices que ha adoptado el Instituto de Suelos y Agrotecnia en sus reconocimientos agroecológicos.

Para cada cultivo se presenta un mapa, construido sobre la base de los datos obtenidos en las 107 localidades reconocidas en la provincia. El análisis de los 18 mapas, así preparados, indica que, salvo excepciones, la difusión geográfica y el comportamiento de los cultivos están determinados por factores climáticos.

Con la finalidad de facilitar la interpretación de los referidos 18 mapas de cultivos índices y, sobre todo, de permitir la identificación o la delimitación de los distritos agroclimáticos mendocinos, los autores prepararon el cuadro II, el cual contiene para 427 localidades, es decir, para prácticamente todas las localidades mendocinas, aún las más modestas y apartadas, los datos de altitud y valores medios de temperatura y lluvia de verano e invierno (para lluvia también el valor anual) y, asimismo, la indicación del distrito agroclimático al cual pretenece la localidad en cuestión.

Teniendo en cuenta que hay muy pocos datos climáticos publicados, referentes a la provincia, el cuadro II, mencionado, contribuye a colmar esta laguna de la bibliografía climatográfica mendocina.

También representa un aporte al mejor conocimiento del clima de la provincia de Mendoza el mapa nº 21 de la publicación del epígrafe, que representa, en forma bastante detallada, la distribución geográfica de la lluvia media anual, dentro del territorio mendocino. Este mapa fue trazado, originalmente, a la escala 1/1.000.000 y teniendo en consideración el relieve del suelo; circunstancias ambas que lo diferencian de los mapas pluviométricos, referentes a la provincia de Mendoza, publicados hasta la fecha.

Por otra parte, el mapa nº 19 muestra los distritos agroclimáticos identificados o delimitados dentro del territorio provincial; en total son 43. De las 16 provincias analizadas hasta ahora, la de Mendoza es la que ofrece la mayor variedad de climas, no obstante que se dejaron sin clasificar las áreas mendocinas más abruptas. Una riqueza climática tan notable se explica por la gran

extensión que posee la provincia de Mendoza y por las altitudes, muy distintas, que acusa su territorio.

Persiguiendo un objetivo netamente práctico, los autores compusieron el cuadro III, el cual consigna 140 cultivos posibles en la provincia, con la indicación de los distritos agroclimáticos para los cuales se logró testimonio más seguro, acerca de la viabilidad de los mismos.

A fin de facilitar la consulta, los 140 cultivos índices fueron divididos en los 6 grupos siguientes: *a*) cereales, *b*) forestales, *c*) forrajeras, *d*) frutales, *e*) hortalizas y *f*) indutsriales y otros.

La publicación aquí reseñada se puede pedir, por correo o personalmente, al Instituto de Suelos y Agrotecnia, Cerviño 3101, Buenos Aires, República Argentina.

Con un desarrollo más o menos similar, ya han aparecido los estudios correspondientes a las 15 provincias que se nombran a continuación: Misiones, Corrientes, Entre Ríos, Formosa, Chaco, Santa Fe, Santiago del Estero, Tucumán, La Pampa, Catamarca, La Rioja, Jujuy, Salta, San Luis y San Juan. — *A. L. D. F.*

ING. FRANCISCO A. MERMOZ. *Acerca de los fundamentos de la dinámica clásica.* Edición del autor. Imprenta Talleres Gráficos Latino-Americanos. 139 páginas.

En esta publicación el profesor Mermoz pone, una vez más, de manifiesto su auténtica vocación de investigador científico, al haber realizado con éxito la difícil tarea de dar nueva forma a los principios de la mecánica clásica, excluyendo el concepto de punto material utilizado por Newton.

Fueron características de las clases de física que dictó el profesor Mermoz durante más de un cuarto de siglo en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires, la claridad y la concisión, condiciones que mantiene en toda la exposición de este trabajo, en el que, después de dar las razones que lo han llevado a realizarlo, analiza con rigor científico,en capítulos sucesivos, las objeciones al concepto de punto material y de la noción de fuerza, particularizándose con las definiciones de la fuerza propias de la estática y la dinámica, y otros conceptos básicos de la mecánica clásica: el espacio, el sistema de referencia y el tiempo, después de lo cual expone su propia ordenación y definiciones de los principios de la dinámica, a los que denomina:

"I. *De inercia generalizado*": que expresa que, el movimiento de un sólido librado a sí mismo, queda determinado a partir de su estado inicial de velocidad.

"II. *Del modo de actuar de los agentes exteriores*": que afirma que, los agentes dinámicos que influyen sobre el movimiento de la materia lo hacen determinando instantáneamente aceleraciones y no velocidades.

"III. *De la independencia de acción de las fuerzas*": que concierne directamente al cuerpo extenso y no al punto material.

"IV. *De las fuerzas de traslación*": que enuncia diciendo que, para cada dirección de una fuerza aplicada a un sólido libre, existe una única recta de

acción a la cual corresponde una aceleración de traslación de igual dirección y sentido que la fuerza.

"V. *De extensión o de generalización*": que afirma que, las propiedades mecánicas de una parte de un sólido son las mismas que las del todo a que pertenece.

"VI. *De acción de las fuerzas interiores*": que lo enuncia así: "Las fuerzas interiores en un sistema material deformable, que con las exteriores contribuyen a determinar su estado de aceleración, son tales que su efecto sería dinámicamente nulo si actuasen sobre el sistema solidificado en su configuración de cada instante".

Oportunamente, de estos principios va deduciendo varios teoremas que completan los nuevos fundamentos con que el autor presenta la dinámica clásica.

Con las bases expuestas, deduce las ecuaciones generales del movimiento del sólido y de los sistemas materiales y, asimismo, algunos teoremas importantes que se complementan con un capítulo especial sobre la extensión de la mecánica a los demás dominios de la física.

Es auspicioso que este libro haya aparecido en este año, en que se cumple el IV° centenario del nacimiento de Galileo, que fue el fundador de una ciencia tan importante como es la dinámica, estimando que es un deber recordar en esta oportunidad, que al morir este sabio eminente habían quedado establecidos, por su obra, los siguientes principios de la mecánica:

I. Principio de inercia:

II. Principio de la constancia del peso y la vinculación directa de éste con la aceleración en magnitud, dirección y sentido;

III. Principio de las condiciones iniciales;

IV. Principio de la independencia de los movimientos iniciales.

Desde entonces comienza a desarrollarse un gran progreso, sobre todo cuando se introduce el concepto de masa como distinto al de peso, que se enuncia como consecuencia del descubrimiento de la gravitación que realiza Newton, quien en su famoso libro "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica", después de formular ocho definiciones conceptuales, establece las tres leyes fundamentales, que denominó:

I. De inercia;

II. De proporcionalidad entre fuerza y aceleración;

III. De acción y reacción.

La noción de masa fue analizada en muchos estudios, lo mismo que la enunciación dada a estos axiomas, entre los que corresponde destacar los relizados por Duchamel, Kirchhoff, de Saint Venant, Ch. de Freycinet, Mach, Maggi, Painlevé, Appell, etc.

Así, es interesante recordar que E. Mach propuso dar a los principios newtonianos la forma siguiente:

I. *Principio experimental:* "Dos cuerpos, en presencia uno de otro, determinan uno sobre otro, en las circunstancias que deben ser dadas por

la física experimental, aceleraciones opuestas según la dirección de la recta que los une".

A. *Definición:* "Se llama relación de masas de dos cuerpos la inversa, tomada con signo contrario, de la relación de sus aceleraciones recíprocas".

II. *Principio experimental:* "Las aceleraciones de las masas de los cuerpos son independientes de las circunstancias físicas que determinan sus aceleraciones recíprocas. Ellas quedan además las mismas, que si esas aceleraciones fueran adquiridas, directa o indirectamente".

III. *Principio experimental:* "Las aceleraciones que varios cuerpos (A, B, C...) determinan sobre un cuerpo K son independientes las unas de las otras".

B. *Definición:* "La fuerza motriz es el producto del valor de la masa de un cuerpo por la aceleración determinada sobre ese cuerpo".

Posteriormente, Paul Painlevé, en un examen crítico que realizó sobre los principios de la mecánica (1922), dio una nueva forma a los enunciados dados por Newton, teniendo en cuenta los que formuló Mach, y partiendo del siguiente axioma preliminar:

"Es posible adoptar una vez por todas una medida que las distancias, del tiempo y un triedro de referencia (sobre la base de los axiomas de la geometría euclideana), tales que los principios siguientes siempre se verifiquen":

I. "Principio de inercia o de Kepler";

II. "Principio de acción y reacción";

III. "Principio de las condiciones iniciales";

IV. "Regla del paralelogramo".

Estos últimos títulos tienen enunciaciones que difieren de las correspondientes a los de igual denominación dados más arriba.

También corresponde mencionar las que, en su conocido tratado de Mecánica Racional, ha dado el profesor Paul Appell, quien los presenta en forma propia, pero muy parecida a la de Painlevé.

Las consecuencias que ha producido en el progreso de la ciencia y de la técnica la aparición de los "Principios" de Newton (1687), indudabblemente no han sido superadas por ningún otro libro, a pesar de las controversias que despertó y siguió provocando. Muchos sabios eminentes se ocuparon de ellos, tratando de eliminar conceptos oscuros y darles más solidez, y es justo reconocer que esta labor ha sido extraordinariamente fructuosa, sobre todo la revisión realizada por Einstein desde los comienzos de este siglo, que originó una transformación revolucionaria de los conceptos de tiempo, espacio, materia y energía, enunciando nuevos principios de la mecánica, de aplicación a un campo de mayor número de fenómenos naturales que los que alcanza la mecánica newtoniana.

No obstante, esta revolución operada en el campo de la ciencia del movimiento, la mecánica clásica si bien perdió interés en cierto ámbito de la física, afirmó su importancia en el estudio de los fenómenos en que preponderan aquellos que se denominan puramente mecánicos, razón por la cual continúa siendo un tema de alto interés científico el dar mayor claridad y solidez a sus principios básicos.

Bien lo dice el profesor Mermoz al explicar las preocupaciones que lo impulsaron a emprender el trabajo que ahora presenta: "El hecho de que la mecánica newtoniana carezca del carácter universal que antes se le atribuia no invalida la vasta aplicación que de ella se ha hecho hasta ahora, ni impedirá la que continuará haciéndose tanto aquí sobre la tierra como fuera de ella en el ámbito astronómico. Ahora mismo los problemas que se le presentan al hombre en su actual propósito de conquistar el espacio sideral han de resolverse, y en realidad ya tienen un principio de solución, recurriendo a esa ciencia".

Consideramos que el estudio que ha realizado el Ing. Mermoz al respecto es de positivo valor científico, que al paso que demuestra una profunda versación en la mecánica y en la física, revela dotes de expositor que hacen a su libro accesible y de provechosa lectura a todos los que se interesan por esta ciencia, y particularmente a los estudiantes avanzados de ingeniería y de física matemática.

Es lástima que una obra de tanto mérito haya tenido que ser editada por su propio autor, en un tiraje reducido y con deficiencias de carácter tipográfico, seguramente derivadas de razones económicas, siendo de esperar que las próximas ediciones se hagan mejor impresas, con el apoyo de los organismos que por sus funciones deben realizarlo. precisamente en casos como éste en que con toda evidencia corresponde. — *Pedro Longhini.*

W. Lietzmann: "*Wo steckt der Fehler?*", 185 págs. B. G. Teubner, Stuttgart, 1962.

Este libro ameno, escrito con mano maestra, constituye un valioso auxiliar para el docente y el estudiante de matemáticas. Sin duda, uno y otro encontrarán muchos viejos conocidos en esta amplia colección de paradojas, sofismas y ejemplos críticos, pero, indudablemente, muchos más le resultarán novedosos y de interés.

La obra es de carácter elemental y destinada al lector culto, pero, insistimos aun el especialista hallará placer y provecho en su lectura. — *Carlos Raitzin.*

Y. Rocard: "Le signal du sourcier". 136 págs., Dunod, París, 1962.

El profesor Rocard efectúa un intento serio de justificación física de los fenómenos de rabdomancia (o radiestesia), sosteniendo la tesis de que los músculos humanos en estado de fatiga adquieren sensibilidad a leves desigualdades del campo magnético terrestre. Esto se traduce en reflejos que accionan sobre la horqueta o el péndulo, permitiendo así la detección deseada. La exposición es clara y atrayente, estando, por otro lado, bien documentada. Lamentablemente los caricaturescos dibujos, incomprensiblemente incluidos, hacen perder a la obra buena parte de la seriedad antes apuntada. — *Carlos Raitzin.*

WANG, YEN-YU, 1963. *Agricultural meteorology.* 1 vol., 693 páginas, numerosos cuadros, figuras y mapas. Pacemaker Press. Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.

Después de 43 años de haber aparecido en Estados Unidos de Norte América la muy conocida *Agricultural meteorology*, de J. W. Smith, es publicada en el mismo país otra obra con idéntico título, la cual, sin duda, también tendrá una amplia repercusión dentro de esta disciplina científica.

La importante y voluminosa obra del epígrafe es principalmente el fruto de la labor docente que su autor, Dr. Yen-Yu Wang, desarrolló en la Fukien Christian University, China, su país natal, y luego en la Universidad de Wisconsin, situada en la parte norte de Estados Unidos.

Whan divide su valioso libro en dos partes básicas. En la primera estudia los fundamentos de la meteorología agrícola o agrometeorología. En la segunda parte trata lo relacionado con la metodología y las aplicaciones.

Las dos partes básicas, con sus subdivisiones, dan origen a los 12 capítulos que integran la obra, así:

Parte Iª: *Consideraciones fundamentales*

Capítulo 1. El campo de acción de la meteorología agrícola.
Capítulo 2. El ambiente físico.
Capítulo 3. Consideraciones fundamentales acerca de los procesos biológicos.
Capítulo 4. Microambientes y la producción de los cultivos.

Parte IIª: *Metodología y aplicaciones*

Capítulo 5. Instrumental y observaciones.
Capítulo 6. Fenología y las estaciones del año.
Capítulo 7. Enfoques estadísticos y matemáticos.
Capítulo 8. Predicción de diversos aspectos de los cultivos.
Capítulo 9. Predicción del tiempo para la agricultura.
Capítulo 10. Manejo del agua.
Capítulo 11. Regulación del ambiente.
Capítulo 12. Protección de los cultivos contra los peligros de índole meteorológica.

Los diversos capítulos están desarrollados en forma detallada y precisa, con el auxilio de numerosas figuras, cuadros numéricos y mapas, y apoyándose, además en la documentación tomada de una copiosa bibliografía, que incluye la cita de unos 1.200 autores.

Una de las mayores preocupaciones de Wang es llevar la meteorología agrícola o agrometeorología al campo de lo objetivo, lo cuantitativo, lo numérico, por ello, al final de la obra, agrega un apéndice, en el cual da fundamentos de estadística y matemática. Este agregado resultará de suma utilidad a aquellas personas que deseen realizar investigaciones en el campo de la meteorología agrícola, pues, con su auxilio podrán relacionar los valores meteorológicos con las reacciones que provocan en las plantas (o animales) cultivadas. Establecer las referidas relaciones es una de las tareas básicas de la meteorología agrícola o agrometeorología.

También al final del volumen el autor agregó un glosario explicando los principales términos científicos usados en el texto; ello faciitará la comprensión del mismo.

El libro cierra con un detallado índice alfabético de temas, que abarca 41 páginas; índice éste que aumenta notablemente la utilidad práctica de la obra.

Llama la atención que en la *Agricultural meteorology* de Wang casi no sean tratadas las clasificaciones climáticas generales o las agroclimáticas, ni tampoco los métodos, aunque sean aproximados, que permiten indicar qué cultivos son posibles en una región nueva para la agricultura. El último problema señalado en realidad es el problema nº 1 de la agroclimatología (que, según Wang, es una parte de la agrometeorología) de los países latinoamericanos y la de todos los países del mundo que han logrado su independencia política en los últimos años. Es de esperar que en las futuras ediciones, que sin duda alcanzará esta excelente obra, sean salvadas las omisiones puntualizadas.

En síntesis, la *Agricultural meteorology* de Wang, por su estructura, precisión, metodología, profundidad, solidez y claridad, será una obra de consulta. casi obligada, para todas aquellas personas que, en número creciente, se dedican a esta disciplina científica; disciplina que desempeñará un papel cada vez más importante, a medida que nuestro planeta tenga que alimentar y vestir a una población en perpetuo y rápido crecimiento. — *A. L. De Fina.*

BROGLIE, LOUIS DE: "*Etude Critique des Bases de L'interpretation Actuelle de la Mecanique Ondulatoire*" pp. 98. (Gauthier-Villars et Cie, Ed.). París, 1963.

El presente trabajo de Louis de Broglie corresponde a uno de los fascículos, el nº XXI, del *Tratado de Física Teórica y de Física Matemática*, con la dirección de Jean Louis Destouches; del fascículo número III, perteneciente a esta misma colección y fechado en el año *1959* y que trata sobre "Elementos de Teoría de los Quanta y de Mecánica Ondulatoria", también es autor el eminente físico y profesor francés. En síntesis es una actualización medulosa y de suma utilidad, comprende 7 capítulos, que son:

I. Reflexiones sobre la naturaleza de los fenómenos corpusculares y ondulatorios.
II. Formalismo e Interpretación usuales de la mecánica ondulatoria.
III. Dificultades esquivadas en la teoría actual por la hipótesis que el corpúsculo no está constantemente localizado en el espacio.
IV. Exposición sumaria de la teoría de la doble solución.
V. Estudio crítico de ciertos puntos de la interpretación corriente.
VI. La mecánica ondulatoria de los sistemas de corpúsculos y la teoría de la doble solución.
VII. Notas sobre los sistemas de partículas idénticas.

Este último capítulo fue escrito por M. J. L. Andrade e Silva. — *A. R. J. Paoli.*



No se ve... pero está circulando
en los motores de los vehículos que
transitan incesantemente por calles,
avenidas y caminos... Es la
"vía líquida", ágil y enérgica,
por donde fluye la vida interior

La vía líquida

de cada motor: es el petróleo la fuerza
que mueve el transporte moderno.
Sirviendo al ritmo creciente
de ese movimiento —que es progreso—,
Esso S. A. Petrolera Argentina
trabaja desde hace muchos años
en el país, investigando
sin pausa, buscando petróleo,
extrayéndolo y transformándolo
en más y mejores productos, en más
y mejor bienestar para la comunidad.



INVESTIGANDO LAS EXIGENCIAS DEL MAÑANA, ESSO SIRVE LAS NECESIDADES DE HOY

ESTAMOS A SU SERVICIO DESDE HACE 50 AÑOS

SHELL considera que, tan importante como la magnitud de sus capitales y la eficiencia de su organización, es para una empresa contar con un respaldo humano capaz de darle un "alma" fuerte y pujante en la realización de sus propósitos.

SHELL cuenta con esos hombres que respaldan la calidad de sus productos: investigadores, científicos, técnicos, empresarios, obreros y empleados responsables que contribuyen con su capacidad y experiencia a forjar este mundo de **SHELL** que cumple 50 años al servicio del país.



COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.



ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. REINALDO VANOSSI

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1964 — ENTREGAS III-IV — TOMO CLXXVIII

SUMARIO

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1964

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los « ANALES » (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los « Anales », serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

Impreso en Imprenta Coni - Perú 684 - Buenos Aires - República Argentina



ESTUDIO DE LA ANTIGENICIDAD DE LOS VENENOS OFIDICOS *

Por los Dres. SAMSON RASCOVSKY y LUIS M. SCAVINI
Instituto Nacional de Microbiología "Carlos G. Malbrán"
Buenos Aires. Argentina

SUMMARY

In this work has been employed immuno-diffusion techniques to detect specific globulinic antibody carriers fractions.

From the experiments realized with the Oudin's technique, we arrived to the conclusion that confronting the different ophidic venoms the homologous serums, show the following properties:

a) A number of characteristic lines for each specie and a simple line can be due to the superposition of many complexes, and in this case it should be made a separation varying the proportions

b) The bivalent serum react in different manner confronting the *Bothrop newiedii* venom and the *Bothrop alternata's* and the number of lines which appears correspond to as many more different specific systems present in the studied venoms.

With the immuno-electrophoresis technique we can estimate the number and place of precipitation lines in the field of diffusion corrsponding to the B_1 and B_2 globulin fractions.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior de Scavini y Ferraresi (1) se observó que poniendo sueros antiofídicos purificados frente a venenos homólogos y heterólogos del género *Bothrops* y *Crotalus*, mediante la técnica de difusión de Ouchterlony (2) puede apreciarse una serie de líneas, pero sin precisar la fracción globulínica antigé-

* Deseamos expresar nuestro agradecimiento al Dr. Héctor P. Arrinda, por habernos cedido los venenos y sueros empleados en el presente trabajo, y al Sr. Julio D. Garbini, por su colaboración en la parte fotográfica.

nica. En el presente estudio mostramos que con la inmuno-electroforesis, es posible determinar la existencia de anticuerpos en las fracciones globulínicas β_1 y β_2 por su número y colocación en el campo de difusión.

Con la técnica de Oudin (3) ponemos de manifiesto la antigenicidad de los venenos ofídicos a distintas concentraciones frente a los sueros específicos homólogos en concentraciones fijas, a fin de que la mayoría de los antígenos que contienen puedan ser revelados en forma individual por los fenómenos de precipitación.

MATERIALES

Hemos usado los siguientes venenos: del género *Bothrops*, veneno de *B. alternata* y veneno de *B. newiedii*, y del género *Crotalus*, el veneno de *Crotalus terrificus*.

Los sueros utilizados proceden de la inmunización de equinos con dosis creciente de venenos, empleando hidróxido de aluminio como coadyuvante y en condiciones de pH bien establecidas, Ferraresi (4).

La purificación se realizó por el método de digestión enzimática de Pope (5).

METODOS

Se utilizaron los siguientes métodos: inmuno-electroforesis y la técnica de Oudin.

a) Micro inmuno-electroforesis (Scheidegger) (6):

Consistió en fraccionar el suero por electroforesis en agar, para luego practicar canaletas en el mismo y sembrar el veneno; así, por doble difusión, se produjo el encuentro del antígeno con el anticuerpo y la formación de bandas de precipitación.

Para esta experiencia se usó como solución reguladora la de veronal-veronal sódico, pH 8,2 y fuerza iónica 0,05, como material de soporte agar Difco al 2 %, disuelto en veronal-veronal sódico, siendo la fuerza iónica de la solución de agar M = 0,025; se utilizaron tres portas en series, unidos por tiras de papel cubierto con agar, siendo su función la de actuar de puente en el circuito. La

corrida electroforética se efectuó a 250 V y 10 mA durante dos horas en un aparato Elomed.

Una vez finalizada la misma se retiraron las placas y se fijaron los testigos en solución de ácido acético al 2 % en etanol durante una hora, luego se desecaron en estufa a 37° C por 24 horas, coloreándose con solución de Amido-Schwarz. En las placas restantes se sembraba el antígeno correspondiente, observándose la reacción a las 24 horas. Después de ese lapso las placas se lavan con agua destilada durante 15 horas, para eliminar el exceso de proteínas que no ha reaccionado, y con el mismo colorante usado para los testigos pusimos de manifiesto las líneas de precipitación formadas en la reacción antígeno-anticuerpo.

b) Técnica de Oudin:

El método de análisis cualitativo de difusión se realizó en tubos de hemólisis de 0,5 cm de diámetro interior, conteniendo agar distribuido en la siguiente manera:

Una capa inferior con volúmenes iguales de agar al 1 % y el veneno a testar a distintas concentraciones, haciéndose la mezcla a temperatura menor de 45° C, una capa intermedia de agar al 0,5 % (zona de difusión), y una capa superior que lleva volúmenes iguales de agar al 1 % y suero en concentración fija, tomando las mismas precauciones anteriores para la mezcla.

Hemos utilizado agar Difco disuelto en regulador de fosfato mono y disódico de pH = 7,2 y 0,2 M. Los tubos se dejan a temperatura ambiente y las reacciones positivas se leen al tercer día de la siembra.

RESULTADOS

A. Venenos ofídicos frente a sueros homólogos (con técnica de Oudin).

a) Veneno de "Bothrops alternata" frente a suero bivalente (figura 1):

En el primer tubo se observa una zona compacta, bien limitada sin resolución. En el segundo tubo se aprecian 4 líneas de precipitación; 3 tenues y una ancha, todas bien delimitadas.

b) Veneno de "Bothrops newiedii" frente a suero bivalente (figura 2).

En el primer tubo se observan 6 líneas de precipitación una ancha bien definida, una difusa y las restantes estrechas de bordes regulares.




Figura 1

En el segundo tubo se aprecian 5 líneas de precipitación, 3 anchas intensas y bien limitadas, 2 tenues y difusas.

c(Veneno de "Crotalus terrificus" frente a suero crotálico (figura 3).

En el primer tubo apreciamos 4 líneas de precipitación, una bien nítida, las tres restantes difusas.

En el segundo tubo apreciamos 4 líneas de precipitación, dos anchas bien delimitadas y las restantes estrechas y tenues.

B. *Venenos ofídicos frente a suelos homólogos* (por inmunoelectroforesis).

a) Suero bivalente (anti *B. alternata* y *B. newiedii)* frente a veneno de *B. alternata* (figura 4).

En la zona correspondiente a la β_1 globulina, apreciamos una línea densa por encima de la misma dos líneas tenues y bien nítidas; en la zona de la $\beta_2$globulina apreciamos dos líneas tenues.

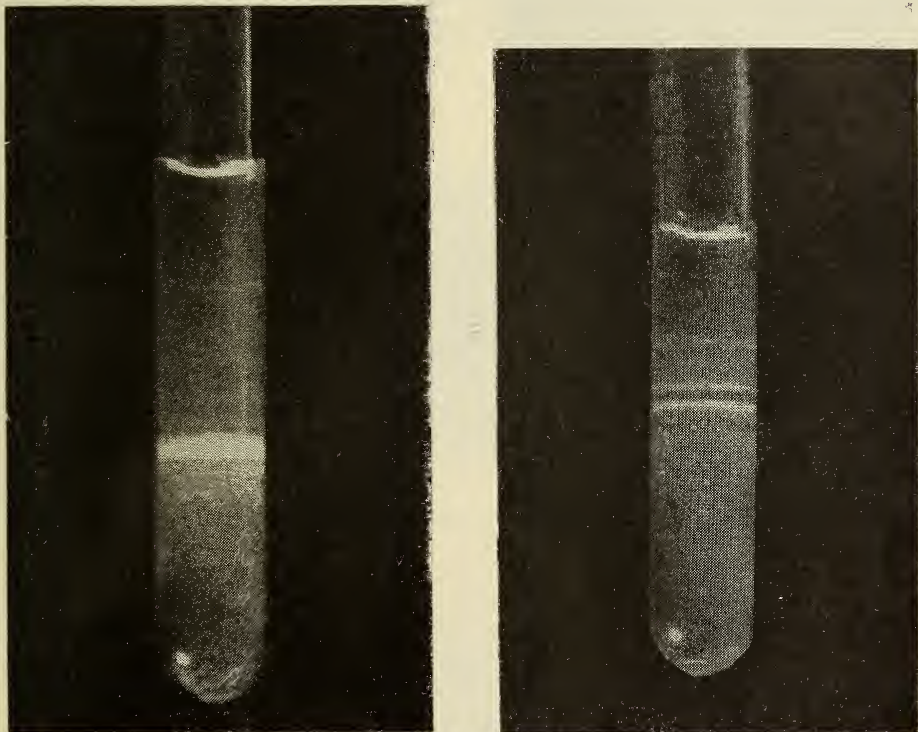


Figura 2

b) Suero bivalente (anti *B. alternata* y anti *B. newiedii*) frente a veneno *B. newiedii* (figura 5).

Apreciamos una línea bien definida en la zona de la β_1 globulina y tres líneas tenues, en la región de la β_2 globulina aparecen dos trazos netos.

c) Suero crotálico frente a veneno crotálico (figura 6).

En la zona de la β_1 globulina se aprecia una línea y otra más amplia ubicada en la zona de la β_2 globulina.

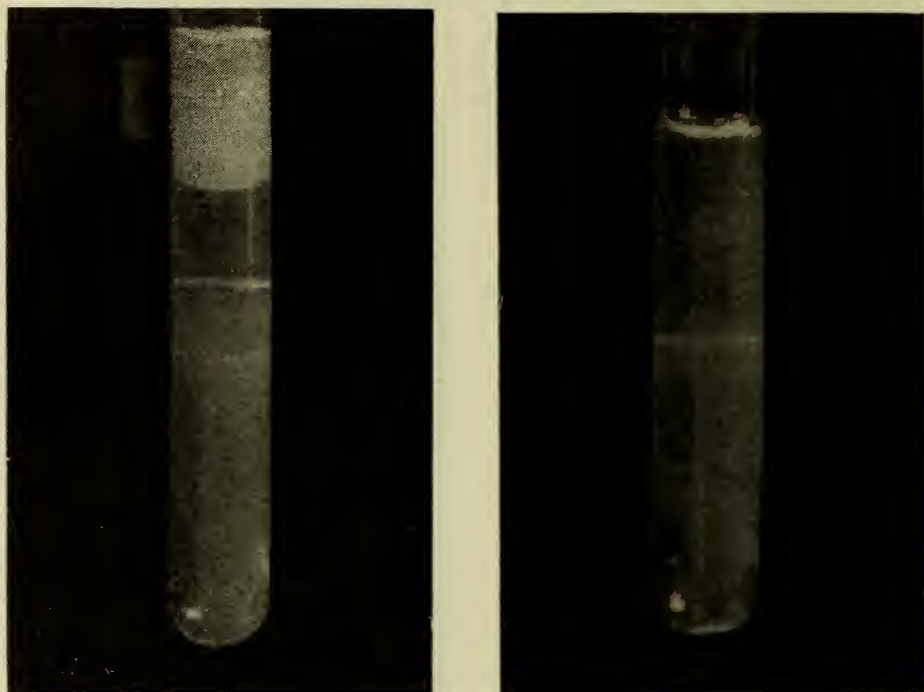


Figura 3

CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas con la técnica de Oudin deducimos, que los distintos venenos ofídicos frente a los sueros homólogos muestran las siguientes propiedades:

a) Un número de líneas característico para cada especie, incluso una línea simple puede provenir de la superposición de varias complejas, debiendo en ese caso efectuar su separación variando las proporciones.

b) El suero bivalente reacciona de manera diferente frente al veneno de *Bothrops neuwiedii* y al veneno de *Bothrops alter-*

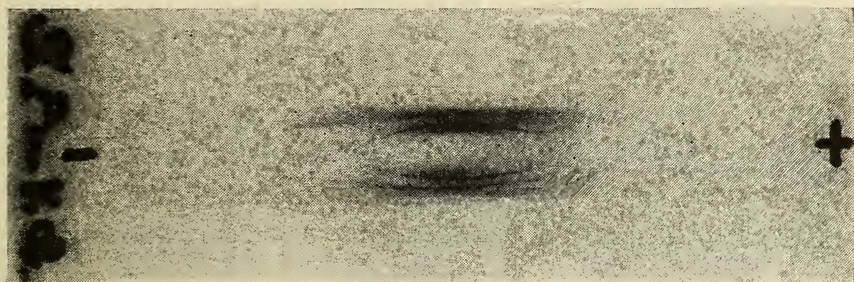


Figura 4

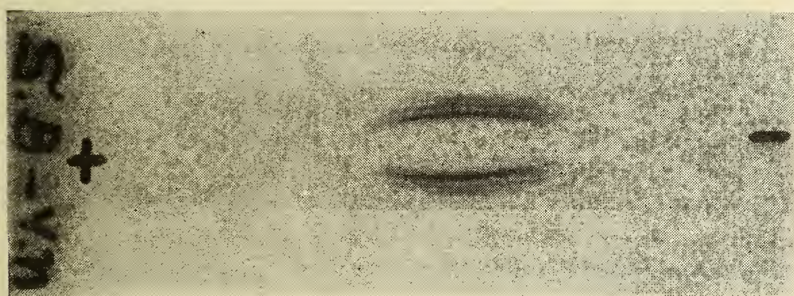


Figura 5

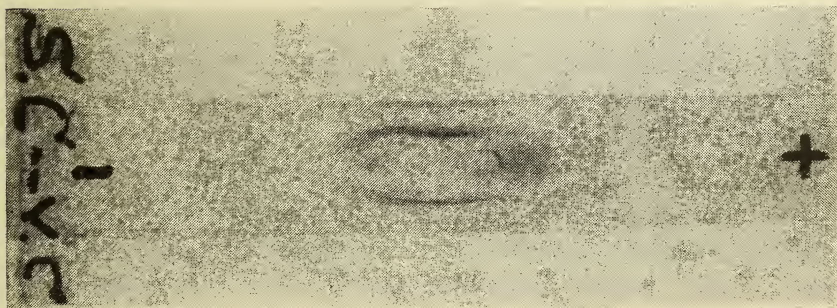


Figura 6

nata, y el númreo de líneas que aparecen corresponden a otro tanto de sistemas específicos distintos presentes en los venenos estudiados.

Con la técnica de la inmuno-electroforésis apreciamos que el número y colocación de las líneas de precipitación en el campo de difusión corresponden a las fracciones β_1 y β_2 globulinas.

BIBLIOGRAFIA

1. Scavini, L. M. y Ferraresi, R. W., 1962. *Capacidad de protección y coincidencias antigénicas de sueros antiofídicos.* — Anales de la Sociedad Científica 74, 87.
2. Ouchterlony, O., 1948. *In vitro methods for testing the toxin producing capacity of diphteria bacteria.* — Acta Path. Microb. Scand. 25, 1o7.
3. Oudin, J., 1946. *Methode d'analyse inmunochimique per precipitation specifique en melieu galifié.* — C. R. Acad. Sc. 222, 115.
4. Ferraresi, R. W., 1961. *Estudio de las condiciones de absorción de venenos ofídicos y su aplicación a la inmunización equina.* — Anales de la Sociedad Científica 171, 3-29.
5. Pope, 1939. *The action of Proteolitic enzymes onı the antitoxin and protteins in inmune sera.* — Brit. J. Exp. Path. 20, 132.
6. Scheidegger, J. J., 1955. *Une micro-méthode de l'inmunoelectrophorese.* — Int. Arch. Allergy 7, 103.

ASPECTOS HISTOQUIMICOS DEL EPIDIDIMO DEL GALLO

(GALLUS DOMESTICUS)

POR LOS DRES. EUSEBIA ANGULO Y RICARDO A. BOSCH

Cátedra de Histofisiología. Facultad de Veterinaria de La Plata

---

RESUMEN

Los autores describen los tres segmentos que integran el epidimo del gallo y analizan la estructura citoquímica de sus epitelios, concluyendo que la porción correspondiente a los conductillos eferentes es la más importante o activa desde el punto de vista secretorio del órgano.

SUMMARY

We have carried out studies of the three portions of the epididimius of *Gallus domesticus* which we describe in this paper. We also performed studies on the cytochemical structure of the epithelia of these segments and we observed that the secretory activity seems to be concentrated at the efferent ductuli.

INTRODUCCION

Las vías excretadoras del testículo de las aves, carecen de formaciones glandulares anexas. Esta particularidad, hizo que se plantearan numerosos interrogantes en cuanto al mecanismo de producción del plasma seminal.

Autores cuyos trabajos son ya clásicos como: Kaupp (1915), Huber (1916), Alverdes (1924), Gray (1937), etc., se ocuparon del aspecto morfológico de las estructuras citadas. Más recientemente, Bayley (1953) y Marshall (1955-1961) analizan diversos aspectos de la histofisiología de los "frigilídeos". Son dignos de mencionar los trabajos de Stoll y Maraud (1955) referentes a epidídimo, aclaratorios de su topografía.

Datos histoquímicos pueden ser obtenidos del trabajo de Lake (1957), quien describe actividad forfomonoesterásica alcalina en los conductos eferentes del gallo, actividad que. posteriormente, (1962) el autor halla en el plasma seminal del mismo.

En el presente trabajo, investigamos por métodos histoquímicos: polisacáridos, lípidos y enzimas en el epidídimo del gallo, con el fin de valorar la participación de los distintos sectores del órgano, en la producción de algunos de los constituyentes del plasma seminal.

MATERIAL Y METODOS

El material se obtuvo de gallos de raza Leghorn Blanco de 18 meses de edad. El epidídimo extraído en bloque y fijado en formol neutro al 10 % durante 12-18 h a 4° C, fue destinado a la realización de "tests" histoquímicos de fosfatasas alcalinas, según Gómori (Pearse, 1960), fosfatasas ácidas (Barka, 1960) y aliesterasas usando como sustrato acetato de alfa naftilo (Pearse, 1960). El mismo fijador fue utilizado para la investigación de lípidos por el Negro Sudán B, metacromasia por el azul de toluidina y Basofilia por el azul Alcian (Pearse, 1961).

El P. S. A. y Negro Sudán B, según Mac Manus (Pearse, 1960) fue llevado a cabo en material fijado en formol al 10 %, Heindenhain (Susa) o Bouin, e incluidos en parafina.

Los fosfolípidos fueron investigados por la Hemateína Acida, según Baker (Pearse, 1960) con control de extracción piridínica.

Las coloraciones histológicas utilizadas fueron: Hematoxilina Eosina, Hematoxilina Férrica (Heindenhain), Mallory-Azan, y Tricrómica de Gómori.

RESULTADOS

Profundas discrepancias mantienen los autores sobre los órganos o partes que integran el epidídimo (Maraud R. y Stoll R., 1955), de manera tal, que este órgano puede tener, según las concepciones encontradas, una extensión más o menos grande. Respecto a su estructura, las mismas discusiones se repiten, por ejemplo, sobre la naturaleza secretoria o ciliada (estereocilias) del epitelio de algunos de sus sectores. En nuestro trabajo consideramos al

epidídimo constituido por tres partes o sectores sucesivos: rete testis, conductillos eferentes y canal epididimario, propiamente dicho (Gray, 1937; Benoit, 1950).

A nivel de la rete testis, el epitelio se presenta aplanado y en algunos puntos, ligeramente cúbico. En su citoplasma se observan pequeños gránulos de forma esférica, débilmente positivos frente a la reacción del P.A.S. y marcadamente sudanófilos. Las reacciones de fosfatasas ácidas, alcalinas y aliesterasas, son débilmente positivas.

En los conductillos eferentes, el epitelio está constituido por tres tipos de células claramente diferenciables: *a*) células cilíndricas, ciliadas y con núcleo en el tercio medio de la célula; *b*) células cilíndricas a veces de aspecto piriforme y con núcleo situado en el tercio inferior. Su citoplasma, a diferencia de la anterior, posee un aspecto espumoso, secretor. Muchas células presentan el borde apical prominente; y *c*) células claras de citoplasmas vacuolado con algunos gránulos de color amarillo propio; poseen núcleo esférico pobre en cromatina. En su polo apical presentan una diferenciación que podríamos asimilar al ribete en cepillo (Benoit, 1950).

Los tipos denominados *a* y *b* se distribuyen regularmente; en cambio el tipo *c*, se ubica con particular abundancia en la base de los pliegues.

La estructura histoquímica de los dos primeros tipos celulares es semejante. Por una parte, abundantes inclusiones esféricas de variado tamaño: P.A.S. positivas, siderófilas, fucsinófilas, autofluorescentes, sudanófilas y difícilmente solubles en solventes utilizados para la inclusión en parafina (fig. 1). Otras, más voluminosas, tienen tonalidad amarilla propia.

Los fosfolípidos (hemateína ácida) se encuentran de preferencia en la zona apical del citoplasma, en ambos tipos celulares, en forma de finos gránulos. En el tercio superior del citoplasma de la mayor parte de las células *b*, puede observarse con el P.A.S., una substancia de aspecto espumoso, más condensada en la zona vecina a la membrana celular, es decir, en el borde apical de la célula (fig. 2). Este detalle es preferentemente notable en aquellas células que poseen dilatación ampular en el borde libre. Este material ofrece la particularidad de ser ptialino, resistente

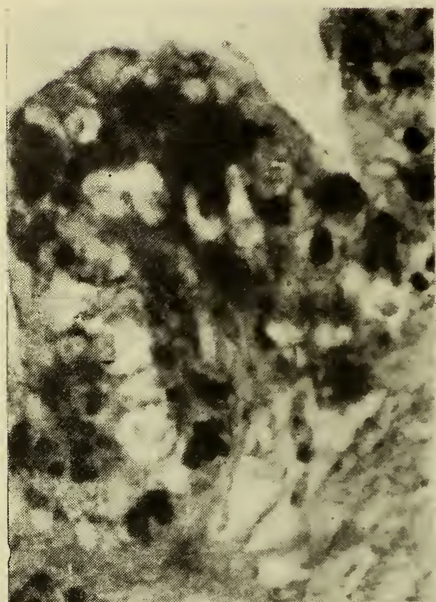


Fig. 1. — Conductilo eferente. Sudan B-Parafina. 550 ×



Fig. 2. — Conductillo eferente PAS-Hemalumbre. 1.100 ×

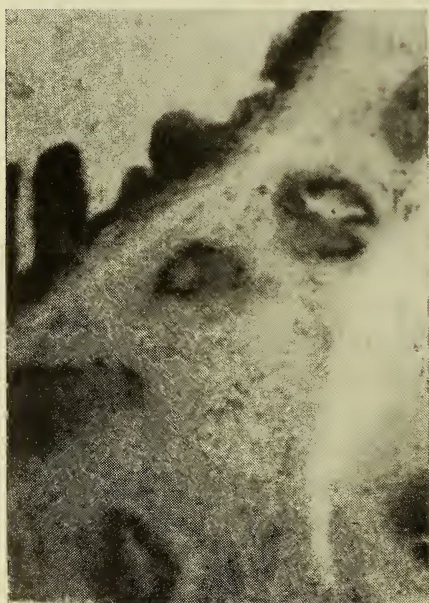


Fig. 3. — Conductillos eferentes Fosfatasa ácida. 125 ×

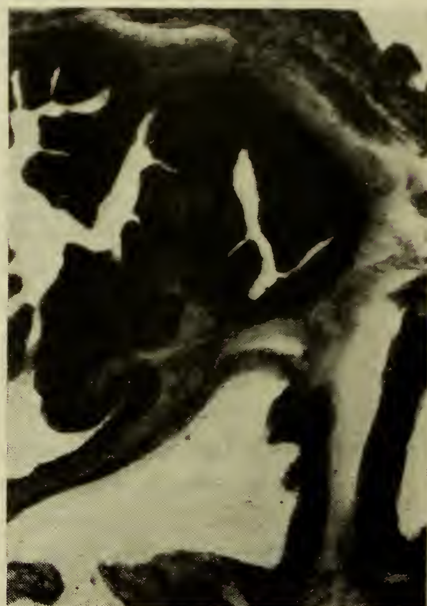


Fig. 4. — Conductillos eferentes Esterasas. 125 ×

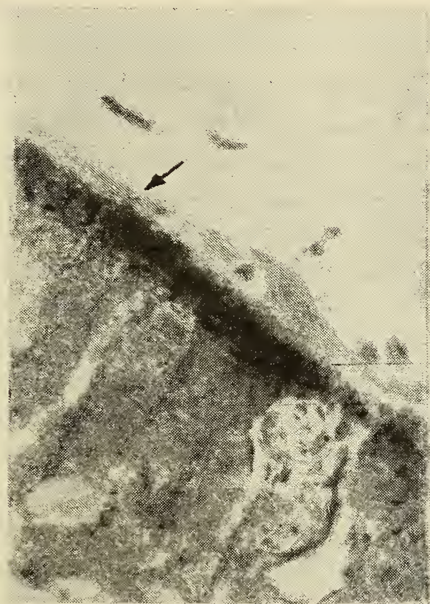


Fig. 5. — Epididimo-Fosfolípidos. Hemateina ácida. 1.100 ×

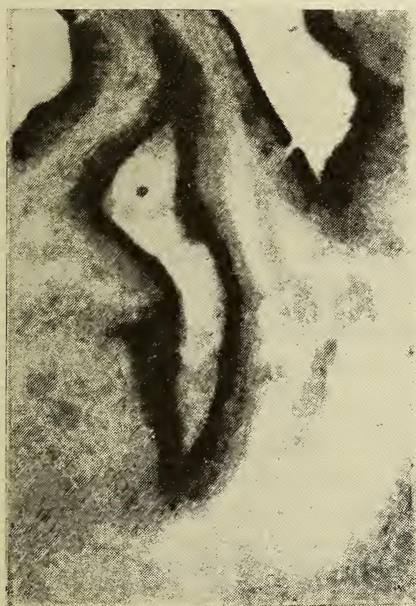


Fig. 6. — Epididimo. Fosfatasa ácida Gomori. 125 ×

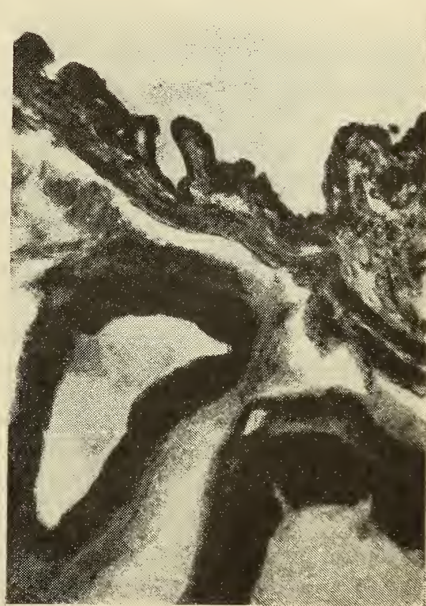


Fig. 7. — Epididimo. Esterasas. 125 ×

y metacromático solamente cuando es inducido por sulfonación previa.

La actividad fosfatásica alcalina es positiva en estas células.

La actividad fosfatásica ácida se revela a nivel de ambos tipos celulares con aspecto granular (reacción moderada) (fig. 3).

La actividad esterásica está presente en forma intensa en ambos tipos celulares (fig. 4).

Los cortes transversos del epidídimo muestran una luz regularmente circular; el epitelio es cilíndrico, pseudoestratificado., de tipo secretor. Estas células presentan signos de una actividad secretoria menos manifiesta que aquella que revisten los conductillos eferentes. El citoplasma es de aspecto homogéneo y se comporta negativamente frente al P.A.S.

El test de Baker revela la presencia de fosfolípidos. dispuestos en la zona apical de las células en forma finamente granular (fig. 5).

La actividad fosfatásica alcalina es nula. mientras que las fosfatasas ácidas están presentes en forma muy específica en la zona supranuclear en forma difusa.

El test para aliesterasas es positivo en todo el citoplasma.

DISCUSION

Los conductillos eferentes parecen ser. histoquímicamente. el sector de más rica secreción del epidídimo del gallo. a juzgar por el comportamiento citoquímico del contenido celular.

Las partículas granulares del citoplasma de esta región del epidídimo están constituidas por substancias de molécula compleja. Las reacciones histoquímicas y las coloraciones histológicas nos permiten presumir que compuestos, tales como glucoproteínas. están presentes en estos gránulos (P.A.S. positividad. sudanofilia, siderofilia, etc.), las que serían responsables de la autofluorescencia (Koening, 1962). Por otra parte, es muy significativa la distribución de la actividad fosfatásica ácida en este nivel. que parece residir en los mismos gránulos.

Nosotros pensamos que estas partículas granulares autofluorescentes pueden corresponder a lisosomas, cuerpos que contienen fosfatasas ácidas entre otras hidrolasas, encapsuladas por una membrana glucoproteica (Novikoff, 1961).

Aquellas partículas de mayor tamaño y de tonalidad propia, especialmente por este último carácter, podrían corresponder a una lipofucsina de origen lisosomal (Essner y Novokoff, 1960).

Especial interés reviste, desde el punto de vista histofisiológico comparado, la existencia de material P.A.S. positivo en un tipo celular, secretor del epitelio de los conductillos eferentes. El diagnóstico citoquímico diferencial denota que este material puede ser una mucoproteína o glucoproteína, puesto que únicamente se logra metacromasia con previa sulfonación.

Analizando la composición bioquímica del plasma seminal del gallo, (Cole y Cupp, 1959) refieren la "existencia de algunas proteínas unidas a mucopolisacáridos". En nuestra opinión estas mucoproteínas podrían provenir, al menos en parte, de los conductillos eferentes.

El análisis enzimático revela la existencia, principalmente, de esterasas (aliesterasas) y fosfatasas ácidas, a nivel de los conductillos eferentes y conducto epididimario. La existencia de fosfatasas ácidas fue también revelada por (Lake, 1962), quien destaca a su vez la importancia de la existencia de la misma a ese nivel, en un animal carente de próstata.

Las fosfatasas alcalinas pueden estar vinculadas a los complejos fenómenos de síntesis de secreción que se cumplen a nivel del epitelio en estos órganos accesorios del aparato genital.

BIBLIOGRAFIA

Alverdes, K., 1924. Der Nebenkoden des Hausperlings. — Zschft. mikr. anat. Foosch. 1 : 207-227.

Bailey, R. E., 1953. Accessory reproduction organs of male fringillis birds. Seasonal variations and response to various sex hormones. — Anat. Record. 115 : 1-20.

Bell, D. J. y Lake, P. E., 11962. Tissue components of the domestic fowl. (5) Phosphomonoesterase in the seminal plasma of the cock. — Biochemical Jour. 82 (2) : 277-281.

Benoit, J., 1950. Traité de Zoologie (Grassé). — 15: 352. Masson et Cie édit. París.

Cole y Cupps, 1959. Reproduction in domestic animal. — Academic Press.

Essner, E. y Novikoff, A., 1960. Ultrastruct. Res. 3 : 374. Citado por Koening, H. "The autofluorescence of... J. Histochem. Cytocchem. 2 (4) : 556. 1963.

Gray, J. C., 1937. The anatomy of the genital ducts of the male in the fowl. — Jour. Morph. 60 : 393-405.

Huber, 1916. A note on the morphology of the seminiferous tubules of birds. — Anat. Rec. 2 : 177-180.

Kaupp, B. F., 1915. Male reproductive organs of the fowl. — Am. J. Vet. Ned. 10 : 2

Barka, 1960. Nature. — 187 : 248.

Koening, H., 1960. Histological distribution of brain gangliosides: Lysosomes as glicolipoprotein granules. — Nature 195 : 782.

— 1963. The autofluorescence of lysosomes. Its value for the identification of lysosomal constituents.—Jour. Histochem. Cytochem. 2 (4) : 556.

Lake, P. E., 1960. Biochem. J. — 75 : 15. Citado por Bell y Lake.

Maraud, P. E., 1954. Recherches sur le determinisme de la différenciation Epididymaire chez les oiseaux. — Arch. d'Anat. Microsc. et Morphol. Exp. 43 : 277.

Maraud, R. et Stoll, R., 1955. Action de la testostérone sur la constitution de l'epididyme du coq. — C. R. Soc. Biol. 149 : 704-707.

Marshall, A| T., 1961. Biology and Comp. Physiol. of birds. — Cap. XVIII. Reproduction.

Novikoff, A., 1961. The Cell. T° 2 : 423. Acad. Press. New York.

Pearse, E. A. G., 1960. Histochemistry. — J. & A. Churchill, Ltd. Londres.

Stoll, R. y Maraud, R., 1955. Sur la constitution de l'épidydime du coq. — C. R. Soc. Biol. 149 : 687-689.

11 de marzo de 1964.

ESENCIAS DE PLANTAS AROMATICAS

DEL PARQUE NACIONAL DE NAHUEL HUAPI Y SUS ALEDAÑOS

IV. ACEITES ESENCIALES DE *ESCALLONEA RUBRA* RUIZ ET PAV Y DE *FABIANA IMBRICATA* RUIZ ET PAV.

Por ADOLFO LEANDRO MONTES

SUMMARY

Following the serial physical and chemical research on the essential oils from nature plants of the National Park of Nahuel Huapi, those from Escallonea rubra Ruiz et Pav and Fabiana imbricata Ruiz et Pav are described. The physical and the chemical propertics of the two oils were determined and by gas chromatography fifteen and thirteen constituents respectively were found in these oils. The main constituents of the essential oil of Escallonea rubra are terpene alcohols (linaloöl, terpineol and geraniol), contains also 14,1 per cent of ketones, esters, aldehydes and hydrocarbons. The main constituents of the other essential oil are two carbonyl compounds and one sesquiterpene alcohol and its ester; also one phenol and free acids.

A. *Aceite esencial de "Escallonea rubra" Ruiz et Pav. (sietecamisas)*

La *Escallonea rubra* Ruiz et Pav o *Steroxylum rubrum* Ruiz et Pav, conocida en la región con el nombre de "sietecamisas" por la disposición de sus hojas, es una Saxifragacea, pequeño árbol de alrededor de 2,5 m de altura (también es descripto como arbusto de 1,0 a 1,5 m), cuyas hojas y ramas son aromáticas. Presenta brotes glanduloso-pubescentes; hojas oblanceoladas y obo-

vado-lanceoladas, glabras o ligeramente pubescentes y glandulosas en la cara inferior, agudas, aserradas, atenuadas en la base, de 2 a 5 cm de largo; flores rosado-purpúreas, cilíndricas, de 1,0 a 1,5 cm de largo, reunidas en racimos o panojas de 2 a 7 flores; dientes del cáliz denticulados; pétalos conniventes, retorcidos en la extremidad. Florece en invierno y en primavera y se multiplica por gajos Es especie silvestre en el oeste de Sudamérica y planta ornamental ([1]).

Montes encontró ejemplares creciendo sobre la costa oriental de la isla Victoria, en el lago Nahue lHuapí, durante un viaje realizado en enero de 1960. La muestra empleada en este estudio fue recolectada, a su solicitud, por personal del Instituto de Botánica Agrícola del INTA, en el verano de 1962, y luego de secada a la sombra remitida a Buenos Aires.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

De la muestra, hojas con sus ramas sostén, se obtuvo aceite esencial y resinoide alcohólico, y de ramas solas también se preparó un resinoide alcohólico.

Los resinoides fueron obtenidos del material seco y molido, por tratamiento con alcohol de 95° a reflujo. El alcohol fue luego eliminado por destilación con columna y al vacío.

De hojas y ramas se obtuvo un resinoide sólido a 20° C, de color verde parduzco, de aroma suave, floral, con un rendimiento del 15,14 por ciento en peso.

De las ramas se obtuvo un resinoide sólido, de color marrón oscuro, aromático, con un rendimiento del 6,14 %.

Son, en consecuencia, las hojas las que dan mayor rendimiento en resinoide y de aroma más floral.

Por arrastre directo con vapor de agua en autoclave a 1 - 1,5 atmósferas se obtuvo aceite esencial, a partir de hojas, con un rendimiento del 2,0 por mil (7,91 g a partir de 3,94 kg de hojas secas).

Características del aceite esencial de hojas ([2])

Aspecto: líquido oleoso, algo turbio por separación espontánea de cristales.

Color: ámbar rojizo.

Olor: intensamente aromático, floral, balsámico.

Peso específico a 25° C: 0,921.

Indice de refracción a 20° C: 1,4987.

Desviación polarimétrica a 20° C: —11°.

Indice de ácido: 22.

Indice de éster: 8,8.

Alcoholes libres (Fiore) ([3]) : 67,5 por ciento, expresados como linalol.

Alcoholes primarios (ftalización) ([5]) : 11,64 por ciento, expresados en geraniol.

Alcoholes secundarios (ftalización) : no contiene.

Componentes carbonílicos (método de Bryant & Smith) ([4]) : 1,2 por ciento en —CO—.

Fenoles (absorción por álcali) : no contiene.

Cetonas (separadas con reactivo Girard-T) ([7]) : 14,1 por ciento.

Aldehidos: contiene.

Absorción en el ultravioleta ([8]) : presenta inflexión a 273 milimu.

Cromatografía en placas recubiertas con ácido salicílico ([9]) : no dio componentes fenólicos. Para carbonílicos dio dos manchas netas con Rf 0,52 (de color amarillo) y 0,27 (anaranjada) para Rf de carvona, 0,64.

Cromatografía gas-líquido: Se ha aplicado esta técnica ([10, 11, 12]) empleando el cromatógrafo Perkin-Elmer, mod. 154 (detector a termistor), adquirido para la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales mediante un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la R. Argentina.

Se obtuvieron cromatogramas empleando dos fases fijas distintas: el "saib" o diacetatohexaisobutirato de sacarosa (sobre tierra de diatomeas, al 10 %) y el polisuccinato de dietilenoglicol sobre chromosorb (columna P de Perkin Elmer) en distintas condiciones, según se indicará en los cuadros de valores y trabajando sobre

Datos de la absorción en el ultravioleta de la solución al 1 en 10.000 en etanol purificado

Longitud de onda en milimu	Absorbancia	Longitud de onda en milimu	Absorbancia
215..........	2,06	275..........	0,58
20..........	1,75	80..........	0,55
25..........	1,50	85..........	0,495
30..........	1,35	90..........	0,42
35..........	1,20	95..........	0,335
40..........	1,05	300..........	0,265
45..........	0,87	5..........	—
50..........	0,75	10..........	0,16
55..........	0,65	15..........	—
60..........	0,60	20..........	0,122
65..........	0,59	30..........	0,087
70..........	0,58	40..........	0,064
273..........	0,585	350..........	0,042

Cromatograma del aceite esencial entero, obtenido con columna P de 1 m × 1 4″ a 150° C con presión de N_2 de 4 psi (21,6 ml/min)

Pico	Tiempo de retención	Componente
1° pequeño	0,4 minutos	
2° pequeño	0,9 »	acetato de linalilo
3° pequeño	1,5 »	limoneno ?
4° pequeño	2,2 »	
5° pequeño-mediano .	3,3 »	
6° pequeño-mediano .	3,8 »	
7° muy grande	4,5 »	linalol
8° mediano	5,4 »	
9° pequeño	7,0 »	
10° grande...........	10,1 »	terpineol
11° pequeño	12,1 »	
12° mediano	14,8 »	geraniol
13° mediano	27,4 »	alcohol feniletílico ?
14° pequeño-mediano .	38,0 »	
15° grande...........	83,6 »	

el aceite esencial entero, la porción insaponificable y la fracción cetónica separada mediante reactivo Girard-T.

Cromatograma del insaponificable con la misma columna y en iguales condiciones

Pico	Tiempo de retención		Componente
1º mediano	0,4	minutos	
2º pequeño picos invertidos	0,6	»	
3º pequeño	4,3	»	
4º mediano	5,0	»	linalol
5º pequeño	8,6	»	
6º grande...........	11,2	»	terpineol
7º pequeño	12,6	»	
8º pequeño	16,0	»	geraniol
9º mediano	28,6	»	alcohol feniletílico ?

Nota. — La porción semisólida insoluble en el medio hidroalcohólico después de saponificar, cromatografiada en las mismas condiciones coincidió con el pico 6 de este cromatograma.

Cromatograma del aceite entero obtenido usando columna de «saib» de 2 m × 1/4″, a 200° C y 4,2 psi de N_2 (flujo 13,3 ml/minuto)

Pico	Tiempo de retención		Componente
1º muy pequeño.....	0,8	minutos	
2º pequeño-mediano .	1,1	»	acetato de linalilo ?
3º pequeño	1,4	»	limoneno
4º grande...........	2,4	»	linalol
5º pequeño	2,9	»	
6º muy pequeño.....	3,3	»	carbonílico
7º mediano	3,8	»	alcohol éster
8º mediano	4,1	»	carbonílico
9º mediano-grande ..	4,9	»	terpineol-d-carveol ?
10º grande...........	7,3	»	geraniol y feniletílico
11º pequeño-mediano .	8,1	»	
12º pequeño	9,1	»	carbonílico
13º pequeño	10,9	»	carbonílico
14º pequeño	15,0	»	
15º mediano	23,7	»	

Cromatograma de la fracción cetónica, en columna P de 1 m × 1/4" a 150° C, con 4 psi de N_2 (flujo 22 ml/minuts)

Pico	Tiempo de retención	Componente 2-4-d-n-f-hidrazona
1° mediano	5,2 minutos	funde cerca de 200° C
2° pequeño	7,0 »	» » 230° C
3° pequeño	7,8 »	» » 230° C
4° pequeño	9,8 »	
5° mediano-grande ..	11,6 »	» 185-190° C
6° pequeño	13,2 »	
7° mediano	16,8 »	» sobre 180° C Carvona ?
8° mediano	29,0 »	» » 180° C
9° mediano	38,4 »	» 145° »

Investigación de componentes:

1. *Hidrocarburos:* De estar presentes (en las cromatografías realizadas con ambas fases fijas parece encontrarse pequeña cantidad de limoneno), sólo se encuentran en muy baja concentración.

2. *Carbonílicos:* Fueron aislados mediante reactivo Girard-T. De la mezcla de hidrazonas obtenida, después de separar el no reaccionante, se aislaron las cetonas previa descomposición de aquéllas mediante ácido mineral. De la fracción cetónica, que representa un 14,1 por ciento del aceite, se obtuvo el cromatograma anterior, que indica se trata de una mezcla de por lo menos nueve cetonas, cinco presentes en mediana proporción.

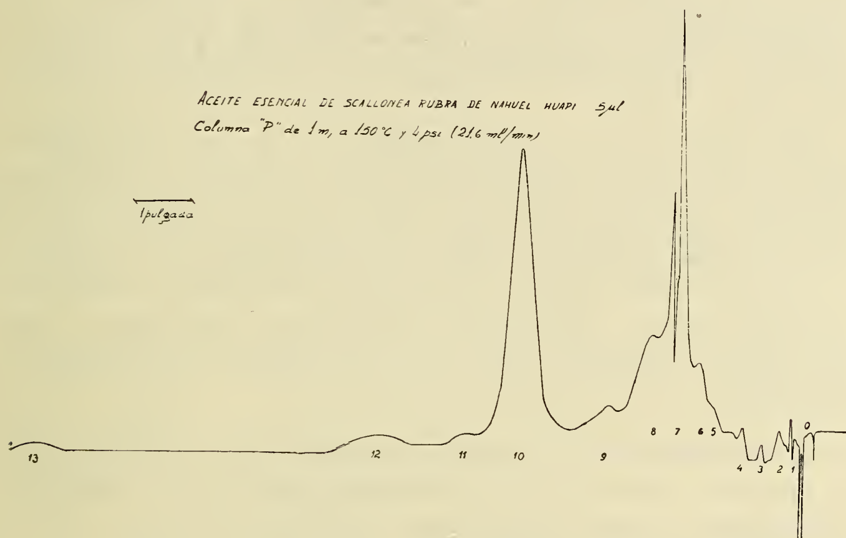
El componente correspondiente a cada pico, al ser eluido de la columna fue hecho burbujear en solución de sulfato de 2-4-dinitrofenilhidrazina, para obtener las hidrazonas correspondientes, cuyos puntos de fusión se indican en el cuadro de cromatograma.

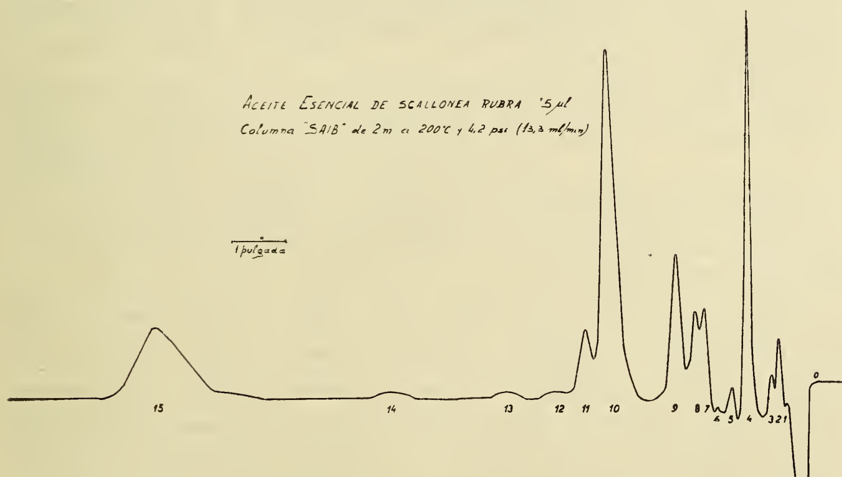
También se obtuvo el espectro de absorción en el ultravioleta de esta fracción, que no registra máximos netos.

Se supone que el pico 7 corresponde a carvona, por su tiempo de retención comparado con el de esta cetona pura y por dar una 2-4-dn-f-hidrazona con punto de fusión superior a 180° C (la de la carvona funde a 192° C).

Hasta el pico 5°, indudablemente, por los tiempos de retención deberían ser terpénicas o alifáticas (dudosos los puntos de fusión

muy altos). La correspondiente al pico 5°, por el tiempo de retención podría ser pulegona, pero no corresponde la temperatura de fusión de la 2-4-d-n-fenilhidrazona ni se nota su presencia en





la curva de absorción en el ultravioleta, siendo así que es intensamente absorbente a 250 milimu. Por su ubicación y poca actividad en el ultravioleta podría ser la dihidrocarvona (no se encontró dato sobre la 2-4-d-n-f-h).

En cuanto a la última cetona, dio un abundante precipitado de

2-4-dinitrofenilhidrazona con temperatura de fusión de 145° C. Esta característica descarta cetonas tipo alifático; de tipo terpénico podría solamente ser sesquiterpénica; o bien una bencénica con cadena lateral larga, tipo valerofenona o amilofenona (los puntos de fusión de estos derivados son 166° C y 168° C respectivamente). La 2-4-d-n-fenilhidrazona de la alfa vetivona, por ejemplo, funde a 149° C.

Este aceite esencial contiene también, por lo menos, un aldehido; ya que, separadas las cetonas, queda una hidrazona (o mezcla), que en presencia de ioduro mercúrico da un complejo insoluble con punto de fusión 120° C (correspondería a un aldehido terpénico). Descompuesto el complejo y destilado el aldehido, se pudo preparar una 2-4-dinitrofenilhidrazona con punto de fusión 178° C. También este dato correspondería a un aldehido terpénico.

3. *Alcoholes:* Son los componentes predominantes en este aceite esencial, conforme a los índices de saponificación obtenidos directamente y luego de acetilarlo, ya indicados. Por otra parte, la ftalización indica una mediana proporción de alcoholes primarios, la ausencia de cantidades significativas de secundarios y el predominio de terciarios.

A través de los cromatogramas obtenidos con las dos fases fijas mencionadas se han ubicado de acuerdo con los tiempos de retención en uno y otro caso, existiendo coincidencia, los siguientes alcoholes: linalol, terpineol, geraniol y alcohol feniletílico. Es probable la presencia de un alcohol sesquiterpénico (15° cromat., columna "P" a 150° C).

Juntamente con el terpineol podría salir otro alcohol con 3-5-dinitrobenzoato, que funde a 92-94° C. Dan derivados con tal punto de fusión el d-carveol y el alcohol fenilopropílico; el primero habría que descartarlo por ser secundario; el segundo sólo podría estar presente en muy pequeña proporción, pues la curva de absorción en el ultravioleta no da máximo neto para compuestos bencénicos. Por burbujeo de los componentes correspondientes a los picos 7-10-12, 13 y 15 de la cromatografía con columna "P" a 150° C, en solución bencénica de cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo se obtuvieron algunos cristales de los 3-5-dinitrobenzoatos, pero no se pudieron determinar con precisión los puntos de fusión.

También se hizo burbujear el componente correspondiente al pico 10 de la cromatografía mencionada, supuesto terpineol, en solución neutra de MnO_4K para obtener el triol correspondiente.

Se obtuvieron por extracción con éter unos cristales con punto de fusión de alrededor de 130° C. El triol que en esas condiciones se obtiene del alfa terpineol da punto de fusión 122° C y los otros isómeros puntos de fusión más bajos.

También se obtuvo un derivado bromado por burbujeo de la fracción correspondiente al pico 10 ya mencionado, en solución anhidra de bromo en éter etílico (recristalizado funde a 125° C) y un nitrosocloruro que recristalizado fundió a 122-126° C.

4. *Esteres:* El índice de éster es bajo e indica una cantidad de ésteres inferior al diez por ciento. El cromatograma gaseoso del insaponificable (columna "P" a 150° C) indica desaparición de algunos picos o inversión de los primeros, lo que podría ubicar en esa zona el acetato de linalilo.

Los ácidos liberados en la saponificación fueron aislados y esterificados con metanol. Los ésteres obtenidos fueron cromatografiados usando columna "P" a 150° C y 5 psi de N_2, obteniendo una zona de inversión que comprendería ésteres de ácidos hasta nC_6, que parecería predominante y en menor cantidad de ácidos superiores: iC_{12}, nC_{12}, iC_{14}, nC_{14} e iC_{16}.

Del insaponificable se hizo una precipitación con cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo ([13]) obteniéndose una mezcla de derivados que en el microscopio de Kofler dieron puntos de fusión desde aproximadamente 80° C, 114° C neto, otros intermedios y de 156° C. Este último podría corresponder a un alcohol sesquiterpénico ubicable en el pico 15 de la cromatografía a 200° C usando columna de "saib" (o pico 15 de la cromatografía usando columna "P"). Del insaponificable una parte era semisólida y separable de la solución hidroalcohólica. Cromatografiada en columna "P" a 150° C dio un tiempo de retención coincidente con el del terpineol - y alcohol fenilpropílico. Del mismo se obtuvo 3-5-dinitrobenzoato con punto de fusión 80° a 94° C, como ya antes se comentó, que podría corresponder a una mezcla de terpineol alfa y alcohol fenilpropílico.

RESUMEN

Las determinaciones efectuadas sobre este aceite esencial, empleando los distintos métodos físicos y químicos descriptos y los derivados de los componentes aislados, permiten establecer en el mismo un predominio de los componentes alcohólicos, libres y combinados (en pequeña proporción) y entre ellos de los terciarios (linalol y terpineol particularmente) presentes en aproximadamente un 56 %; le siguen los alcoholes primarios (11,64 % ex-



Dr. Montes en península Huemul junto a un ejemplar de *Fabiana imbricata*

presados como geraniol) y faltan los secundarios; son componentes también importantes las cetonas (14.1 % separadas mediante reactivo Girard-T) y menores los aldehidos, ácidos libres, ésteres e hidrocarburos. No contiene componentes fenólicos, hidroxilactanos ni lactonas.

Los alcoholes predominantes son el alfaTerpineol y el linalol; en menor proporción algunos primarios (geraniol, betafeniletílico y citronelol ?) y probablemente uno sesquiterpénico (pico 15° del cromatograma obtenido con columna "P" a 150° C y 4 psi de presión de nitrógeno). Los carbonílicos comprenden nueve cetonas y por lo menos un aldehido. De las cetonas predomina la ubicada en el pico 5° del cromatograma correspondiente, en columna "P" a 150° C y 5° psi, con tiempo de retención 11,6 minutos y 2-4-dinitrofenilhidrazona de punto de fusión 185°-190° C, que pue-

de considerarse terpénica; en menor proporción se encuentran otras cuatro cetonas; entre ellas la ubicada en el pico 7° del mismo cromatograma con tiempo de retención 16,8 minutos y 2-dinitrofenilhidrazona con punto de fusión superior a 180° C podría ser carvona y la ubicada en el pico 9°, con tiempo de retención de 38,4 minutos y 2-dinitrofenilhidrazona de punto de fusión 145° C una cetona sesquiterpénica; contiene además en muy pequeña proporción otras cuatro cetonas. En lo que a aldehidos se refiere están presentes en algo más de 1,0 % y predomina uno que da con reactivo Girard-T y I_2Hg un complejo de punto de fusión 120° C y una 2-4-dinitrofenilhidrazona de punto de fusión 178° C ([14]), datos que indican naturaleza terpénica. Los ésteres presentes corresponden a distintos ácidos, principalmente de C_2 a C_6 con menor proporción de C_{12} a C_{16} y distintos alcoholes. En lo que a hidrocarburos se refiere, por la ubicación en el cromatograma podría contener en pequeña proporción limoneno.

CONCLUSIONES

De la *Escallonea rubra* o "siete camisas" puede obtenerse un resinoide alcohólico (rendimiento 15,14 %) aromático y un aceite esencial de intenso aroma floral-balsámico (rendimiento 2,0 por mil sobre hojas secas) cuyos componentes predominantes son alcoholes terpénicos, terciarios y primarios; contiene en regular proporción varios componentes carbonílicos (nueve cetónicos y uno aldehídico) y ésteres, ácidos libres e hidrocarburos en pequeña proporción.

B. *Aceite esencial de "Fabiana imbricata" Ruiz et Pav.*

La *Fabiana imbricata* Ruiz et Pav, conocida en la región con el nombre de palo pichi, es una Solanácea, Fanerófita perennnifolia, que se presenta como arbusto alto, muy ramificado. Sus hojas son escamiformes, aovadas, imbricadas. Sus flores blancas o blanco-violáceas, de más o menos 1 cm de largo, solitarias, terminales. Fruto cápsula protegida por el cáliz. Se multiplica por gajos.

La "*Fabiana imbricata*" se parece a un pequeño ciprés y es de bello aspecto, para cultivo en climas secos. Es usada como planta

medicinal y como tal conocida como "pichi" o "palo pichi". Pertenece a la flora patagónica ([15]).

Montes la encontró, en enero de 1960, como arbusto silvestre, en la península Huemul. Recolectó ramas con sus hojas que secó a la sombra y envió a Buenos Aires para su estudio.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

De la muestra seca y molida gruesamente (hojas con ramas sostén) se obtuvo, por arrastre con vapor de agua 1,8 ml (a partir de 873 gramos) de aceite esencial (rendimiento 2 por mil.)

Características del aceite esencial

Aspecto: aceite viscoso límpido.

Color: ámbar rojizo.

Olor: fuertemente aromático, algo picante.

Peso específico a 24° C: 0,9174.

Indice de refracción a 20° C: 1,4964.

Indice de ácido: 18,4.

Indice de éster: 85,0.

Carbonílicos: contiene.

Fenoles: contiene.

Absorción en el ultravioleta: máximo a 225-230 milimú (de solución en alcohol etílico puro al 2,5 en 10.000).

Cromatografía del aceite esencial

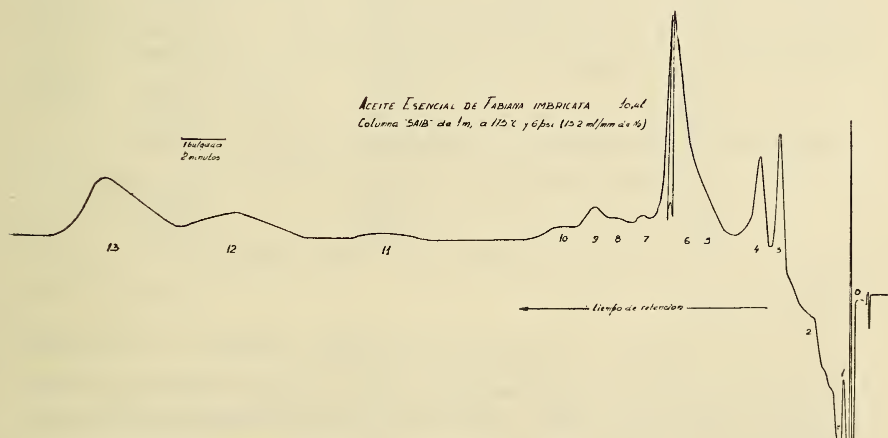
a) En placas recubiertas de ácido silícico:

Se aplicó a la investigación de componentes carbonílicos y fenólicos obteniendo para los primeros (revelado con solución de clorhidrato de 2-4-dinitrofenilhidrazina) dos manchas, con Rf respecto a la carvona (como unidad) 1,02 y 0,85, de color amarillo la primera y anaranjada la segunda. Para los fenoles (revelado con solución neutra de p-nitroanilina diazotada) una sola mancha, con Rf respecto al fenol (como unidad) de 1,06 y de color anaranjado pardusco.

b) Cromatografía gaseosa:

Se cromatografió el aceite esencial entero y el resto insaponificable, empleando el mismo cromatógrafo gaseoso mencionado para el aceite esencial de *Escallonea rubra*, empleando como fase fija "saib" (diacetato-hexaisobutirato de sacarosa) al 10 % sobre tierra de infusorios en columna de vidrio, de 1 m × 1/4″, a 175° C y 6 psi de presión de nitrógeno (flujo de 13,2 ml/minuto). En estas condiciones se obtuvieron trece picos, con los siguientes tiempos de retención:

Pico 1° pequeño	con tipo de retención		0,5	minutos
» 2° pequeño	»	»	1,8	»
» 3° mediano	»	»	3,3	»
» 4° mediano	»	»	4,2	»
» 5° mediano	»	»	7,0	»
» 6° muy grande	»	»	8,1	»
» 7° pequeño	»	»	9,6	»
» 8° pequeño	»	»	10,6	»
» 9° mediano	»	»	11,6	»
» 10° pequeño	»	»	13,5	»
» 11° pequeño	»	»	21,0	»
» 12° mediano	»	»	27,8	»
» 13° grande............	»	»	33,8	»



Repetida la cromatografía en iguales condiciones sobre el insaponificable se observa la desaparición del último pico y aumento relativo del pico 12°, de modo que el 13° sería un éster y el 12° el alcohol correspondiente.

De ambos picos, por burbujeo de los componentes en solución bencénica de cloruro de 3-5-dinitrobenzoilo (en presencia de dimetilanilina) se obtuvieron 3-5-dinitrobenzoatos con punto de fusión aproximado de 120° C. Son componentes de olor suavemente aromático.

Absorción en el ultravioleta en solución alcohólica

Longitud de onda en milimu	Aceite esencial entero 2,5 °/₀₀₀	Componentes 12° y 13° cromatografía gaseosa
215	2,63	0,475
20	2,87	0,43
25	3,00	0,365
30	3,00	0,34
35	2,83	0,325
40	2,28	0,315
45	1,97	0,305
50	1,68	0,285
55	1,43	0,245
60	1,17	0,21
65	0,99	0,17
70	0,87	0,145
72	0,84	—
74	0,82	—
76	0,79	0,125
80	0,74	0,11
85	0,66	0,092
90	0,58	0,078
95	0,49	—
300	0,40	0,046
10	0,255	0.036
20	0,175	—
30	0,125	0,024
350	0,060	0,020

Componentes.

La cromatografía gaseosa ha permitido establecer la presencia de por lo menos 13 componentes y que es casi completa la ausencia de componentes muy volátiles. También demuestra el predominio del o de los componentes que son responsables del pico 6° y de los correspondientes a los picos 12° y 13°. De éstos, ya he mencionado, se obtuvieron 3-5-dinitrobenzoatos de punto de fusión de aproximadamente 120° C. La ubicación de estos picos, su olor suave, la variación descripta que sufren por la saponificación

y el derivado obtenido permiten deducir se trata de un alcohol sesquiterpénico y un éster del mismo. Por otra parte, la determinación de su absorción en el ultravioleta puso en evidencia su poca actividad y ausencia de ciclos bencénicos, de dienos conjugados y trienos conjugados. Con estas características entre los alcoholes sesquiterpénicos catalogados el que presenta mayor similitud es el elemol, cuyo 3-5-dinitrobenzoato funde a 120°-122° C y cuya estructura no presenta agrupaciones activas en el ultravioleta ([16]).

La componente predominante corresponde al pico 6° de la cromatografía gaseosa comentada y es carbonílico. Presenta su solución alcohólica (obtenida por burbujeo del eluido correspondiente en etanol puro) una absorción en el ultravioleta con máximo neto a 220 milimu (dieno con influencia de grupo carbonilo), siendo en consecuencia el responsable de la absorción que el aceite esencial entero presenta a 225-230 milimu, en solución alcohólica. Este componente da una 2-4-dinitrofenilhidrazona de color pardo rojizo, con temperatura de fusión (con descomposición) de aproximadamente 243° C después de varias recristalizaciones.

El componente correspondiente al pico 9° de la cromatografía gaseosa es también un componente importante y de naturaleza carbonílica, dando una 2-4-dinitrofenilhidrazona de color rojo y con punto de fusión 168° C (podría ser terpénica o bencénica con cadena lateral larga).

Contiene un componente fenólico, revelado por cromatografía sobre placa; por su Rf, con respecto al fenol, podrí aser un cresol o un xilenol.

No se han podido hacer más comprobaciones dado lo exiguo de la muestra.

CONCLUSIONES

La *Fabiana imbricata* o "palo pichi" rinde por arrastre con vapor de agua un dos por mil de un aceite esencial viscoso, de color ambarino y olor aromático *sui generis.* Entre sus componentes (trece de acuerdo a la cromatografía gaseosa realizada) se destacan dos carbonílicos, un alcohol sesquiterpénico y un éster del mismo; contiene un componente fenólico y otros en menor proporción.

BIBLIOGRAFIA

1. Parodi, L.: *Enciclopedia argentina de agricultura y ganadería.* — Bs. Aires, 1959, vol. I, p. 412.
2. Montes, A. L.: *Analítica de los productos aromáticos.* — INTA, Bs. Aires, 1961. Cap. III, p. 133.
3. — obra citada (2); cap. III, p. 167.
4. — obra citada (2); cap. III, p. 177.

5-6. — obra citada (2), cap. III, p. 168.

7. Girard y Sandulesco: Helv. Chim. Acta *19*, 1095 (1936) y Guenther, E.: *The essential oils.* — N. York, vol. II, 814 (1949).
8. Montes, A. L.: obra citada (2), cap. II, p. 65.
9. — obra citada (2), cap. I, p. 39.
10. — obra citada (2), cap. I, p. 61.
11. — Anales Asoc. Quím. Arg. *50*, 198 (1962)
12. Bayer, E.: *Gas Chromatography.* — London, 1961.
13. Clavet, E. y Montes, A. L.: Anales Asoc. Quím. Arg. *41*, 99 (1953).
14. Montes, A. L. y Wiernik, M.: Anales Asoc. Quím. Arg. *48*, 163 (1960).
15. Parodi, L.: obra citada (1), vol. I, p. 759.
16. Guenther, E.: *The essential oils.* Van Nostrand — N. York, vol. II (1049).

BACTERIOLOGIA DEL TRACTO GENITAL FEMENINO

Por SARA CURI DE MONTBRUN
Instituto de Microbiología, Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza.

SUMMARY

The cervical vaginal bacterial flora has been studied in three groups of women: 25 normal women; 20 with non specific leucorrhea and 15 with sterility.

The standard bacteriological development has been followed in all the cases.

Significance is not observed among the groups considered regarding the different frequencies with which the majoriy of the different microorganisms are isolated from vaginal material.

The appearance of microorganisms in cervical mucus is not significantly more frequent either in the sterile women or women suffering from leucorrhea in comparison with values obtained in normal women.

In one case of non specific leucorrhea, Neisseria non gonorrhea was isolated as the etiological agent.

Haemophylus and P. P. L. O. have been noticed with higher frequency in the group 2.

A case of Veillonella in cervical mucus was isolated from a women of the group 9.

Buena parte de las publicaciones sobre este tema enfocan el estudio microbiológico del tracto genital femenino sobre problemas específicos como gonococcia ([27]), micosis ([4]), trichomoniasis ([2]), flora de vaginitis inespecíficas ([28]), pH ([9]), etc. El presente estudio tiene como objeto contribuir al desarrollo de una norma bacteriológica general que facilite el aislamiento del mayor número de gérmenes del tracto genital femenino, y, clínicamente correlacionados, establecer su probable vinculación con los procesos de este-

rilidad y leucorreas, particularmente de las consideradas inespecíficas.

Se ha hecho un estudio sistemático sobre tres grupos de mujeres, uno de ellos normal y los otros dos agrupados como leucorreas inespecíficas y estériles. En los tres grupos se han correlacionado los hallazgos bacteriológicos en los materiales tomados de fondo de saco vaginal y endocérvix.

Desde los trabajos de Haussemann ([24]), en 1870, se considera que en el cérvix sólo se encuentran bacterias en las inmediaciones del orificio externo (zona de 0,5 a 1 cm): el contenido cervical, la cavidad del cuerpo y la luz de las trompas son, normalmente, estériles.

MATERIALES Y METODOS

1. *Tres grupos de mujeres*

a) Normales: 25 mujeres clínicamente sanas, de edad entre 25 y 40 años, raza blanca, condición social semejante, casadas, fértiles, con fecha de último alumbramiento mayor de 1 año, ciclos menstruales normales, sin estar sometidas a tratamientos medicamentosos y sin manifestaciones de flujo.

b) Con leucorreas inespecíficas: 20 mujeres en iguales condiciones que las del grupo *a)*, pero con manifestaciones de flujo. Fueron catalogadas como leucorreas inespecíficas, considerando específicas solamente gonococcia, trichomoniasis y candidiasis.

c) Estériles: 15 mujeres en iguales condiciones que las del grupo *a)*; 14 de ellas padecían esterilidad primaria y la restante esterilidad secundaria. Todas sin manifestaciones de flujo.

2. *Recolección del material*

En los tres grupos fue realizada entre el 10° y el 20° día intermenstrual, haciendo las tomas de vagina y endocérvix por duplicado con hisopos de algodón esterilizados en autoclave, de 3 a 4 mm de diámetro para material de vagina, y de 1,5 mm para material de endocérvix. Los hisopos fueron colocados en sus respectivos tubos, y en todos los casos los exámenes fueron practicados dentro de las dos horas de la recolección.

3. *Determinación del pH*

Se hizo en forma simultánea sobre fondo de saco vaginal y moco cervical, en el momento de la recolección, despejando adecuadamente el campo con espéculos estériles, y con papel indicador Merck (escala 1 a 10), sostenido con pinza estéril, se tocó directamente el contenido vaginal; se limpió luego la zona del cérvix con gasa estéril y se tomó el pH del material cervical con otra tirilla indicadora.

4. *Examen físico y microscópico*

a) Caracteres físicos: se determinó la cantidad aproximada de secreción, consistencia, olor, color y aspecto. Estos caracteres se presentaron modificados, especialmente en las leucorreas inespecíficas, siendo normales en los otros dos grupos, confirmando el criterio de otros autores.

b) Examen microscópico en fresco: para investigar la presencia de parásitos y hongos, y eventualmente otros elementos, se tomó con ansa una porción del material y se examinó entre porta y cubre-objeto; cuando el material fue consistente, se diluyó en una gota de solución fisiológica estéril colocada sobre el portaobjeto.

c) Examen microscópico previa coloración: en el momento de extracción se practicaron extendidos finos sobre portaobjetos estériles y se colorearon por el método de Gram. El grado de limpieza fue establecido de acuerdo al criterio de Döderlein ([2]).

5. *Cultivos*

Los medios de cultivo utilizados fueron los siguientes:

a) Agar Trypticase, glucosa 0,5 %, sangre 10 %, pH 7,4; *b)* Agar Trypticase, sangre 5 %, pH 7.4; *c)* Agar Trypticase, glucosa 0,5 %, sangre 5 %, pH 6.8; *d)* Agar Trypticase, sangre 5 %, pH 6.8; *e)* Agar chocolate; *f)* Medio GC (Difco); *g)* Agar Trypticase, glucosa, 1 %, líquido ascítico 25 %, pH 7.4; *h)* Medio Brewer (Difco, B279); *i)* Agar jugo de tomate (Difco, B389); *j)* Medio PPLO (Difco, B412 y B441); *k)* Medio de Sabouraud.

El Agar Trypticase fue preparado de acuerdo a la siguiente fórmula:

Agar, 15 g; Trypticase, 15 g; Cloruro de sodio, 5 g; extracto de carne [1], 5 g; agua destilada, c. s. p. 1.000 ml.

El pH fue ajustado con solución de hidróxido de sodio al 1 % y controlado con potenciómetro.

El Agar chocolate se preparó incorporando al medio de Agar Trypticase fundido en baño de agua a ebullición, sangre desfibrinada de conejo en una proporción de 5%.

Para el enriquecimiento de los medios se usó sangre fresca y desfibrinada de conejo.

El líquido ascítico fue obtenido asépticamente y conservado a 4°C, previo control bacteriológico.

Una atmósfera de alrededor de 10 % de CO_2 se obtuvo por combustión de una bujía en el interior de un desecador sulfúrico.

Una vez sembrados, todos los medios fueron incubados a 37°C durante 10 días, iniciando la observación de los mismos a partir del segundo día. Los medios *d)* y *k)* fueron observados durante 30 días a partir del momento de la siembra. La incubación de los cultivos se efectuó en las siguientes atmósferas: *a)* en aerobiosis y CO_2; *b)*, *c)* y *d)* en aerobiosis, CO_2 y profundidad; *e)* y *j)* en aerobiosis y CO_2; *f)* y *g)* sólo primariamente en CO_2; *h)* en placa de Brewer y CO_2; *i)* en CO_2 y profundidad, y *k)* en aerobiosis a 37°C durante 24 horas y luego a temperatura ambiente 30 días.

Las siembras se efectuaron simultáneamente con los dos hisopos tomados de cada zona en todos los medios enumerados. Los cultivos en superficie se realizaron de acuerdo a la técnica de agotamiento por estriación.

Para los cultivos en profundidad, cada hisopo se lavó con 0,5 ml de solución fisiológica estéril, mezclando los líquidos de lavado de los tubos duplicados, obteniéndose así 1 ml de material vaginal y otro tanto de material de endocérvix. El material de cada uno de los tubos se sembró en los medios *b*, *c)*, *d)* e *i)*, colocando en cada tubo de ensayo esterilizado dos gotas de suspensión de secreción y luego el medio de cultivo fundido, y a 48°C se mezcló por rotación y se enfrió sumergiéndose en agua helada.

Las placas con más de doce horas de enriquecidas con sangre y conservadas a 4°C no resultarron adecuadas para el aislamien-

[1] Tipo Liebig, marca Bovril.

to primario de algunas bacterias, especialmente Haemophilus; por esta razón los medios fueron enriquecidos en el momento de la siembra.

6. *Resultados*

En la tabla I se expresan los resultados sobre pH vaginal y cervical.

En las tablas II y III se indican la frecuencia y porcentaje de los microorganismos aislados de material vaginal y moco cervical en los tres grupos estudiados.

En el reconocimiento de los Lactobacillus se tuvo en cuenta el examen directo, ya que su desarrollo resultó precario en el medio *i)*.

En todos los casos con ausencia de Lactobacillus al examen directo, los cultivos resultaron negativos ([1]), ([11] y ([21]).

Las Neisserias fueron divididas en dos grupos: *a)* Neisseria gonorrhoeae y *b)* otras Neisserias. En ningún caso se aisló gonococos. Su investigación se hizo sobre los medios *e)*, *f)* y *g)*, incubados a 37°C en CO_2 al 10 %, con observaciones desde las 48 horas hasta los diez días ([27]).

Los micrococos Gram negativos anaerobios estrictos fueron investigados en los medios *a)*, *b)* y *d)*, sembrados en profundidad e incubados a 37°C.

En un aislamiento se obtuvo en cultivo puro de material de endocérvix, en un caso de esterilidad secundaria. El preparado directo del material cervical presentaba cocos, diplococos y pequeños grupos y cadenetas, Gram negativos, de disposición y tamaño muy irregulares, presentando algunos una morfología muy semejante a Neisserias, acompañado de abundante exudado leucocitario y formas intracelulares.

El germen aislado tenía capacidad para fermentar glucosa con producción de ácido y gas y escasa actividad hemolítica. Su tamaño fue de 0,2 a 0,8 micras de diámetro. Por sus caracteres morfológicos y bioquímicos el germen aislado fue clasificado dentro del género Veillonella ([3]).

Los Haemophilus desarrollaron mejor en los medios *a)* y *e)* y se aislaron de flujos vaginales con pH aumentado y grados de limpieza 2 ó 3 ([16]).

TABLA I

Variación del pH en tres grupos de mujeres

	pH vaginal			pH cervical		
	Mín.	Máx.	Prom.	Mín.	Máx.	Prom.
Grupo 1	4.0	5.5	4.5	6.8	7.2	7.0
Grupo 2	5.0	8.0	6.2	7.0	7.7	7.5
Grupo 3	4.0	7.0	5.5	6.8	7.3	7.0

TABLA II

Microorganismos aislados de material vaginal en tres grupos de mujeres

Microorganismos	Grupo 1 Mujeres normales		Grupos 2 Mujeres con leucorreas inespecíficas		Grupos 3 Mujeres estériles	
	25 casos		20 casos		15 casos	
	f	%	f	%	f	%
Trichomonas vaginales	2	8	3	35	2	13,3
Lactobacillus sp................	20	80	10	50	10	66,6
Corynebacterium sp	19	76	12	60	9	60,0
Bac. Gram positivos misceláneos.						
Staphylococcus sp. coagulasa ne-	1	4	1	5	0	0,0
gativa	9	36	8	40	5	33,3
Staphylococcus sp. coagulasa po-						
sitiva......................	0	0	2	10	0	0,0
Streptococcus sp. (alfa hemolítico)						
Streptococcus sp. Anaerobio es-	1	4	1	5	0	0,5
tricto.......................	1	4	2	10	3	20,0
Streptococcus faecalis............	5	20	7	35	3	20,0
Neisserias no gonocócicas.......	0	0	1	5	5	0,0
Veillonella sp..................	0	0	0	0	1	6,6
Escherichia coli................	3	12	6	30	2	13,3
Klebsiella sp...................	1	4	0	0	0	0,0
Proteus sp.....................	2	8	3	15	1	6,6
Haemophillus sp................	2	8	6	30	2	13,3
PPLO	3	12	7	35	2	13,3
Bacteroides	2	8	2	10	0	0,0
Candida sp....................	2	8	2	10	1	6,6

TABLA III

Microorganismos aislados de material tomado de endocervix en tres grupos de mujeres

	Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3	
	25 casos		20 casos		15 casos	
	f	%	f	%	f	%
Streptococcus sp. anaerobio es-	0	0	1	5	1	6,6
estricto	1	4	0	0	1	6,6
Streptococcus sp. (alfa hemolítico)						
Haemophillus sp	0	0	2	15	3	20,6
Veillonella	0	4	0	0	1	6,6
PPLO	1	4	4	20	1	6,6

El diagnóstico de los PPLO se hizo en los medios *e)*, *g)* y *j)*, incubados en aerobiosis y tensión de CO_2 desde 48 horas hasta 10 días. Se caracterizaron por desarrollo tardío, dando colonias observables sólo con la ayuda del microscopio. Porciones de agar con las colonias "tridimensionales" se estudiaron micromorfológicamente con la técnica de Dienes ([5]), ([14]), ([15]), ([17]), ([20]), ([24]).

7. *Discusión*

Un examen bacteriológico de material vaginal-cervical debe ser desarrollado abarcando todas las posibilidades de infección, con un método que permita identificar el mayor número de microorganismos presentes.

De los resultados obtenidos se deduce que, para los fines prácticos, la marcha bacteriológica resulta satisfactoria si se reduce a los siguientes medios: *a)*, *b)*, *e)*, *g)* y *k)*.

La mayor desviación del pH vaginal y cervical se observa en el grupo 2.

Se deben investigar Neisserias no gonocóccicas debido a que en los exámnees directos, por las coloraciones de rutina, presentan una morfología casi idéntica a la de Neisseria gonorrhoeae.

TABLA IV

Grados de limpieza en tres grupos de mujeres

Grados de limpieza	Grupo 1 25 casos		Grupo 2 20 casos		Grupo 3 15 casos	
	f	%	f	%	f	%
1	14	56	1	5	6	40,0
2	9	36	5	25	7	46,6
3	2	8	14	70	2	13,3

Para aislamiento e investigación de Neisseria gonorrhoeae el uso de medios enriquecidos con líquido ascítico ofrece, además de las ventajas conocidas, una coloración que facilita la investigación de indo-fenol-oxidasa.

No se ha observado significancia en la diferente frecuencia con que la mayoría de las distintas especies bacterianas se aislan de material vaginal entre los tres grupos considerados.

En los casos de moco cervical no estéril. la especie bacteriana aislada estaba siempre presente en la flora vaginal.

El elevado porcentaje de microorganismos incluidos, como PPLO que se aisló en los tres grupos considerados (cuadros II y III), hace suponer que en algunos casos se tratara de especies saprofíticas o parásitas en fase L. El diagnóstico diferencial requiere un enfoque exclusivo, ya que no hay diferencias claras y definitivas hasta ahora entre PPLO y formas L. La conclusión, en este aspecto, es que todo material de tracto genital femenino debe ser sembrado en medios adecuados, con prolongada incubación en diferentes atmósferas y examinados con ayuda del microscopio.

Considerando los grupos 1 y 3, se observa una mayor frecuencia de moco cervical no estéril en el grupo de mujeres estériles. Esta mayor frecuencia no es estadísticamente significante (α : 5 %). pero incrementando el número de casos en futuras investigaciones podría llegarse a una diferencia significativa. En tal caso quedaría abierto un interrogante en cuanto a su causa: *a)* que una proporción considerable de casos de esterilidad en la mujer sean debidos a un factor microbiano que podría diagnosticarse mediante

el estudio bacteriológico de moco cervical; *b)* que la mayor frecuencia con que aparece flora bacteriana en moco cervical de mujeres estériles sea consecuencia de trastornos propios de la esterilidad.

La investigación de micrococcos Gram negativos requiere particular atención por las siguientes razones: *a)* que el diagnóstico de gonococcia no aguda es difícil en la mujer; *b)* que hay otros diplococos Gram negativos que en algunos casos se presentan intracelulares; *c)* que el estudio y diagnóstico de los cocos y diplococos Gram negativos estrictamente anaerobios en vagina y endocérvix deben ser motivo de estudios minuciosos.

Los grados de limpieza (tabla IV) varían en directa relación con el pH.

REFERENCIAS CITADAS

1. Azcárate, S. E.; Pérez Miravete, A.: Estudios sobre flora vaginal. Relaciones bioquímicas e inmunológicas entre el bacilo de Döderlein y otros lactobacilli. — Rev Latinoam. Microbioogía. Vol. 1: 3-12.
2. Bernstine, J. B. y Rakoff, A. C.: Vaginal infections, infestactions and discharges. — The Blackiston Co. Inc., N. Y., ed. 1954. 99-107.
3. Bred, S.R., Murray, E.G.D. y Hitchens, A.P.: Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. — 6ª ed., Williams and Wilkins Co. Ba. 1948.
4. Daglio, C.A.N. y Martínez Montes, E.A.: Estudios de hongos blastosporados aislados de vulvovaginitis. — Prensa Méd. Arg., 44, 29: 2279-2282. 1957.
5. Dienes, L.: Controversial aspects of the morphology of the PPLO. — Ann. N. Y. Acad. Sci., 79: 256-378. 1960.
6. Edwards, P.R. y Ewing, W.H.: Identification of Enterobacteriaceae. — Minn. 1955, Burgess Publishing Co.
7. Fierro Galván, J.M. y Pérez Miravete, A.: Estudios sobre flora vaginal. Los gérmenes del grupo difteroide. — Obst. Ginec. Lat. Am. Nov.-Dic. 1959.
8. Hormaeche, E. y Munilla, M.: Biochemical test for the diferentiation of Klebsiella and Cloacae. — Int. Bulletin Bac. Nomen. and Taxon. 7: 1. 1957.
9. Hünter, C.A. y Long, K.R.: Vaginal and cervical pH in normal women and in patients with vaginitis. — Am. J. Obst. Gynec., Vol. 75, nº 4: 872-874. 1958.
10. Hünter, C.A. y Long, K.R.: A study of microbiological flora of the vagina. — Am. J. Obst. Gynec., 75: 865. 1958.
11. Hünter, C.A.; Long, K.R. y Schumacher, R.P.: A study of Döderlein's vaginal bacillus. — Ann. N. Y. Acad. Sci. 83: 217-226. 1959.

12. Jiroveck, O.; Peter, R. y Malek, J.: Los cuadros microbianos vaginales (nueva clasificación de la biocenosis vaginal según seis cuadros fundamentales). — Arch. Far. y Bioq. de Tucumán, tomo IV, nº 2: 201.

13. Kauffman, F.: Enterobacteriaceae. Copenhage, Denmarck, Munksgaard, ed. 2, año 1954.

14. Klieneberger-Nobel, E.: Filtrable forms of bacteria. — N. Y. Bact. Rev. 15: 77-96. 1951.

15. Klieneberger-Nobel, E.: Pleuroneumoniae like organisms in the human vagina. — Lancet, 2: 46-47. 1945.

16. Lutz, A.; Wurch and Mlle. Grooten: Quelques données sur les petites bacilles Gram negatif agents d'une leucorrhée individualisée. — Gynec. et Obst., 55, nº 1: 75. 1956.

17. Madoff, Sarabelle: Isolation and identification of P.P.L.O. — And. N. Y. Acad. Sci. 79: 10, 383-392. 1960.

18. Negroni, P. y Daglio, C.A.N.: Mycopathologia: Hongos blastosporados en los esputos. — Vol. IV, fasc. 4, 30-VIII. 1949.

19. Peluffo, C.A.: Diferenciación de los grupos de Enterobacterias en el Laboratorio. — An. Fac. Med. Montevideo. Tomo 44, nº 5: 566-573. 1959.

20. Pérez Miravete, A. y Estrada Parra, S.: Problemas en el diagnóstico de infecciones humanas por P.P.L.O. — Rev. Latinoam. Microbiol. Vol. 3, nº 5: 1-20. 1960.

21. Pérez Miravete, A. y Flores, C.: Estudios sobre flora vaginal. Antagonismo entre bacilo de Döderlein y otros gérmenes aislados de vagina. — Rev. Latinoam. Microbiol. Vol. 2, nº 2: 93-107. 1960.

22. Pérez Miravete, A. y Jaramillo, H.: Estudios sobre flora vaginal. Frecuencia y significación de Escherichia coli aislada de vagina. — Rev. Latinoam. Microbiol. Vol. 80, nº 1: 80-84. 1961.

23. Ramacciotti, F.: Brucelosis. — Ed. Asandri. Córdoba, R. A., cap. 6; pág. 92, año 1958.

24. Randall, J.H.; Stein, J. y Ayres, J.C.: Pleuroneumoniae Like organisms of the female genital tract. — Am. J. Obst. Gynec. 59: 404-413. 1950.

25. Surraco, N.L. y Pereyra, J.L. de: Nuevo medio de cultivo para el repicado de colonias en el aislamiento de Salmonelas y Shigelas. — Arch. Urug. Med. Cir. y espec., 21: 518. 1942.

26. Villalba Posadas, H. y Pérez Miravete, A.: Estudios sobre flora vaginal.— Rev. Latinoam. Microbiol. Vol. 1, nº 4: 274-284. 1958.

27. Weaver, J.D.: Non gonorrheal vulvovaginitis due to Gram negatives intracelular diplococci. — Am. J. Obst. Gynec., 60: 257-260. 1950.

28. Weaver, J. D.; Scott, S. y Williams, O.B.: The bacterial flora found in non specific vaginal discharge. — Am. J. Obst. Gynec. 60: 880. 1950.

29. Yaschke, R.V.: La flora genital normal y patológica y el problema del flujo. Balban y Seitz: Biología y patología de la mujer, tomo VI, ed. Plus Ultra. Madrid, 1931.

BIBLIOGRAFIA

A. Datzeff: "Sur le problème de la propagation de la chaleur dans les corps solides". Mémorial des Sciences Physiques LXVII. 135 págs. Gauthier-Villars, París, 1963.

El autor expone un método original para resolver la ecuación del calor mediante su reducción a ecuaciones integrales del tipo de Volterra. Esto permite encarar la variedad de problemas con un criterio único y muy general. Sucesivamente son analizados los diferentes casos según su orden de dificultad creciente, partiendo de cuerpos unidimensionales y extendiendo el análisis a dos y tres dimensiones. — *Carlos Raitzin.*

Margulis, H.: *Pédologie générale* (págs. 116), (Gauthier-Villars, Ed.) París, 1963.

El profesor H. Margulis, de la Facultad de Ciencias de Toulouse y de la Escuela Nacional Superior de Agronomía, presenta en este fascículo monográfico un panorama general de los temas más caracterizados de la Pedología.

En sus páginas destaca y adecúa los conceptos básicos con un criterio muy amplio y se orienta particularmente en la necesidad de poner en claro definiciones. ideas y planteamientos que todavía hoy no han alcanzado el rigorismo científico que merecen.

Margulis considera como ciencia a la Pedología, justamente porque ella estudia el *suelo* en todos sus aspectos: físicos, químicos y biológicos, que rigen su morfología y su evolución. En cambio en un país como Francia existe todavía una tendencia genérica a limitar su dominio a dos aspectos solamente: "el estudio de la *evolución de los suelos* y su *clasificación.* Y es así que al sustentarse un criterio tan estrecho, el autor formula una lógica advertencia: "*Elle aboutirait, d'autre part, rapidement à une simple technique d'une intérêt et d'une utilité limités*".

A continuación presenta un cotejo de las principales definiciones de suelo, las que han variado con las épocas y los autores. Por ejemplo: Hilgard (1833-1916) establece que el suelo "*es la materia primera, más o menos rica y quebradiza, en la cual los vegetales, gracias a sus raíces, pueden encontrar o encuentrarn efectivamente un punto de sostén y de nutrición, así como también otras condiciones de crecimiento.*" Williams dice que: "*llamamos suelo al*

lecho superficial rico de los continentes que presenta la cualidad de fertilidad y que es capaz de dar cosechas". Ramann (1851-1826), tomando en cuenta a otro investigador alemán, Fallou (1794-1877), considera que el suelo "*es el lecho superficial en vías de descomposición de la corteza terrestre sólida*". Así es que realizando un análisis conceptual más agudo y una revisión de la bibliografía sobre el tema, se llega al convencimiento de que el investigador ruso Dokoutchaiev (1846-1903) estableció de manera simple la definición más convincente con la naturaleza. Considera al suelo "*como una creación natural, al igual que lo es un vegetal, un animal o una roca. Esta creación es la resultante de la acción acumulativa de cinco factores:* 1) *clima;* 2) *organismos vegetales y animales;* 3) *roca;* 4) *relieve y* 5) *tiempo (edad)*. Dicha concepción es la que prima entre todos los especialistas en la hora actual, y por esa razón es que el Dr. Margulis dividió el libro en los 5 capítulos siguientes:

Cap. I) *El factor tiempo:* Duración de la formación de un suelo. Nacimiento y edad de un suelo,, estado de evolución.

Cap. II) *El factor roca-madre:* ¿Qué es una roca-madre? Propiedades de la roca-madre y propiedades del suelo. La roca-madre como criterio de clasificación de los suelos.

Cap. III) *El factor relieve:* Algunas formas fundamentales de la superficie terrestre. Influencia de los factores sobre el relieve. Biostaxia y Rexistasia. Acción del relieve sobre la evolución de un suelo. Hidromorfismo, salinización, incrustaciones.

Cap. IV) *El factor clima:* El clima y su apreciación. El suelo y las precipitaciones. El suelo y la temperatura. El suelo y las variaciones simultáneas de las precipitaciones y de la temperatura. Clima y materia orgánica. Clima y clasificación de los suelos.

Cap. V) *El factor biótico:* La vegetación: Distribución espacial de los órganos vegetales. Cantidades de materias vegetales subterráneas y aéreas. Calidad de la materia vegetal. Modo de descomposición de la materia vegetal.

La fauna: Las lombrices de tierra y el suelo.

El hombre y el suelo.

El libro se cierra con una escueta lista bibliográfica y el índice de materias.

La impresión es muy buena y podemos afirmar que el trabajo en sí es una contribución muy provechosa y muy didáctica, redactada en un estilo elegante. Los edafólogos, geógrafos, agrónomos, geólogos, biólogos, etc., encontrarán una síntesis muy seria y por lo tanto muy digna de leerse. — *Aldo R. J. Paoli* y *Marta S. Lurati de Paoli.*

VISSCHER, M. DE et BECKERS, C.: *Les Isotopes radioactifs en medecine* (A. Visscher Ed., Bélgica), pp. 166; (Gauthier-Villars et Cie.), París, 1961.

Los isótopos radiactivos, después de un lapso experimental razonable, se aplicaron paulatinamente no sólo en la investigación física y química pura, sino también en los dominios de la biología, fisiología vegetal y animal, patología, clínica, arqueología, paleontología,, análisis químico, técnicas varias de control industrial, etc. Pero en realidad una de las ramas del conocimiento técnico y científico más beneficiada lo es la medicina, con el vasto empleo

de las *moléculas marcadas* o *trazadores radioactivos*. Así se aportaron concretamente nuevos métodos de diagnóstico y tratamiento, que complementan en algunos casos y en otros amplían la certeza y seguridad de un pronóstico prematuro.

En la presente monografía de los profesores de la Universidad belga de Louvain, Michel De Visscher y Christian Beckers, se encuentran en sus páginas los principios básicos ordenados y redactados en forma concisa, clara y seria. Consta de nueve capítulos, que son:

I. Isótopos, radioisótopos y radioactividad.
II. Detección y dosage de los isótopos radioactivos.
III. Los radio-trazadores en el estudio de las afecciones sanguíneas.
IV. El estudio de la circulación sanguínea para los indicadores radioactivos.
V. Los compuestos marcados en el estudio de la digestión y la absorción intestinal.
VI. La exploración de la función tiroideana por el iodo radioactivo.
VII. Los isótopos radioactivos en el estudio del agua y de los electrolitos.
VIII. Los radioisótopos en el diagnóstico de los tumores.
IX. Los radioisótopos en terapéutica.

Finalmente se agrega una sucinta lista bibliográfica del tema.

En general, en los dos primeros capítulos los autores tratan sobre las definiciones, instrumentación y datos. En los siguientes encaran las aplicaciones a los problemas médicos.

La presente publicación será de mucha utilidad para los estudiantes de química y medicina y particularmente para los clínicos y terapeutas en sus aspectos radiológicos. — *Aldo Renato Julio Paoli.*

Albert, Ph.: "*L'Analise par Radioactivation*" (Applications des Radioisotopes a l'Analyse Chimique), pp. 167. (Albert De Visscher, Ed.). (Gauthier-Villars et Cie.), París, 1964.

El autor Phillippe Albert, Director de Investigaciones del C.N.R.S., planeó la presente monografía de manera muy didáctica. En ella encara una somera descripción de las muchas posibilidades que ofrece el comentado método analítico, destacando al mismo tiempo la importancia del empleo de los radioisótopos en química analítica.

En general detalla rápidamente las técnicas utilizadas en química biológica, en geoquímica, cosmoquímica, en metalurgia y especialmente en el dominio de los metales puros, etc.

Pone de manifiesto el hecho de su desarrollo considerable en estos diez últimos años, pudiéndose extender su aplicación a todos los dominios de la química, particularmente en el dosage de los *oligoelementos* en el campo de la investigación, tanto biológicas como médicas e igualmente la individualización de ellos como responsables de las propiedades mecánicas de los metales.

El libro se encuentra constituido por 8 capítulos, conclusiones, dos tablas y una lista de referencias bibliográficas básicas dentro de la especialidad.

El capítulo I, trata sobre: *Elementos, Isótopos, Radioisótopos, Radioactividad.*

El capítulo II, se refiere a: *La detección de los radioisótopos y la medida de la radioactividad.* El III, se titula: *Reacciones nucleares empleadas en análisis.* El IV, *Análisis por radioactivación en los neutrones térmicos.* El V, *Análisis por radioactivación en los neutrones rápidos.* El capítulo VI, trata sobre: *Análisis por irradiación en los fotones gamma de alta energía.* El VII, *Análisis por irradiación en las partículas cargadas de gran energía cinétia.* Finalmente el capítulo VIII, resume el' *Análisis por dilución isotópica y los reactivos radioactivos.*



Por supuesto que este libro no es de consulta, pero para aquellos que deseen iniciarse en el Análisis Instrumental en sus aspectos radioquímicos, como así también los analistas ya familiarizados con los métodos instrumentales de tipo clásico, les será de una utilidad significativa.— *Aldo Renato Julio Paoli.*

MORAN, D.: "*Les Rayons Cosmiques*", pp. 208. (Amand Colin, Ed.). Paris, *1962.*

El autor es profesor en la Facultad de Ciencias de la Universidad de París y expone en forma elemental y muy simplificada los actuales conocimientos sobre los *rayos cósmicos* El desarrollo de los 12 capítulos que constitlyen la citada monografía, lo efectúa siguiendo el curso histórico de las paulatinas investigaciones. Verdad es que los descubrimientos relativos a los rayos cósmicos se realizaron paralelamente a los efectuados en el campo de la física nuclear, pero es de notar que la energía puesta en juego por este *tipo de partículas* a su vez ha permitido esclarecer muchas cuestiones nucleares, especialmente en el dominio de las partículas elementales.

Los capítulos son:

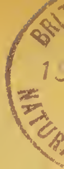
1. Las primeras etapas del descubrimiento de los rayos cósmicos.
2. Descubrimiento de las partículas cargadas en la radiación ultrapenetrante.
3. Descubrimiento del efecto Este-Oeste y del signo de la carga de las partículos primarias.
4. Descubrimiento y estudios de los haces.
5. El descubrimiento del electrón positivo y sus consecuencias teóricas.
6. Elementos de la teoría de los haces de la componente *débil* (blanda).
7. Los grandes haces del aire.
8. Estudio de la componente dura: Descubrimiento y propiedades de los mesones μ.
9. El método fotográfico o ionográfico.
10. La cascada nucleónica y sus interacciones nucleares.
11. Descubrimiento de los mesones π y las nuevas partículas elementales.
12. Los rayos cósmicos primarios y el problema de su origen.

Aldo R. J. Paoli

Correo Argentino Central «B»

Franqueo pagado
Concesión Nº 1186

Tarifa reducida
Concesión Nº 6247



ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Director: Dr. REINALDO VANOSSI

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 1964 — Entregas V-VI — TOMO CLXXVIII

SUMARIO

BUENOS AIRES

Avda. Santa Fe 1145

1964

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los « ANALES » (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los « Anales », serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

Impreso en Imprenta Coni - Perú 684 - Buenos Aires - República Argentina



UN NUEVO FERMENTO BUTILICO INDUSTRIAL

CLOSTRIDIUM AMYLOVORUM N. SP. *

Por MARIA S. CATALDI

SUMMARY

Herein are described the most important morphological, physiological, biochemical and culture characteristics of a new representative of the butylic ferment isolated from amylaceous materials.

The bacteria studied can advantageously transform either amylaceous or sugar substances with high solvent yields. Characteristics of this bacteria studied comparatively with those species already known in the literature have led to the conclusion that we are dealing with a new species for which it is proposed the name indicated above.

The various analysis performed over fermentation products indicate that this bacterial produces a high yield of butyl alcohol as well as acetone. Ethyl alcohol production is very scarce or absent. In laboratory plant assays the ethylic fraction could not be separated by the common procedures.

The circunstance of actively fermenting potato starch and corn, as well as molasses makes it feasible for this bacteria to be considered of special practical importance in the industrial manufacture of solvents.

I. INTRODUCCION

Aunque la producción de solventes por fermentación está siendo poco a poco desplazada por la Petroquímica, su importancia económica es todavía de cierto valor en algunos países en los que puede disponerse de materias primas abundantes, provenientes de productos naturales o de subproductos de otras industrias.

* Trabajo realizado en la Cátedra de Microbiología Industrial de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

En nuestro país la fermentación aceto-butílica corresponde a una de esas categorías de industrias, cuyo desarrollo económico se basa en la disposición de materias primas vegetal, consistentes en melazas de caña de azúcar y en productos amilaceos, como el maíz, sorgo, papa y aún remanentes y excedentes de granos de calidad inferior.

Los microorganismos de la fermentación aceto-butílica que forma la base de esta industria son conocidos desde los tiempos de Trecul, 1865 (11), Fitz, 1876 (4), Van Senus, 1891 (13) y Van Thiegen, 1891 (14).

Pasteur, en 1862 (9), describió el primer fermento butírico como causante de una fermentación anaerobia y capaz de vivir sin aire, al que denominó *Vibrión butírico*, que fue luego descripto y aislado en cultivo puro por diversos autores y es el representante tipo del grupo designado como *Amylobacter* por Van Tiegen, en 1879 (14).

Varios otros autores como Winogradsky-Fribes, en 1875 (16); Gruber, 1887 (6); Botkin, 1892 (2), se ocuparon posteriormente de este grupo, pero Beijerinck, 1893 (1), fue el primero que realizó un estudio de conjunto de las bacterias que se caracterizan por la producción intensa de solventes, constituida por alcoholes como butanol, etanol, isopropanol y sustancias neutras como la acetona.

La producción industrial de butanol y acetona tuvo su principio con Fernbach, 1919 (5) y su ayudante Weizmann en Inglaterra, el último de los cuales, en 1919 (15), logró aislar una nueva bacteria, muy activa sobre almidón de maíz que fue más tarde denominada por Mc Coy, et al., 1926 (8), como *Clostridium acetobutílicum*, y constituye la especie más usada en este tipo de industria.

Donker, 1926 (3), y Vander Lek, 1930 (12), publicaron dos monografías muy completas sobre la bioquímica de este grupo de bacterias que han contribuido en gran parte al desarrollo moderno de esta industria, realizado especialmente en Estados Unidos a partir de la primera guerra mundial.

La característica más saliente de importancia industrial de todos los fermentos butílicos es la de producir una buena fermentación de los mostos preparados ya sea con materias amilaceas o bien con melazas de azúcar.

La bacteria que se describe en este trabajo presenta la singular característica de fermentar activamente los dos tipos de mostos lo cual, unido a su escasa o nula producción de alcohol etílico, la señala como una representante de este grupo de posible utilización práctica.

II. METODOS Y TECNICAS

Las técnicas y métodos usados en este trabajo son las del Manual Of Methods for pure Culture Study of Bacteria (7). Se usaron técnicas especiales para aquellas determinaciones que no están en el citado Manual. Para la determinación del ataque de pectina se usó el método de Polter y Mc Coy, 1952 (10), y para la determinación e identificación de solventes se usaron los métodos corrientes, dejándose para un trabajo separado la determinación cuantitativa de los productos de fermentación del microorganismo descripto.

Los caracteres de identificación estudiados son los de la planilla bacteriológica del Manual de Métodos citado al principio.

III. DESCRIPCION DEL GERMEN

La bacteria que se estudia en este trabajo es un bastón móvil, recto de puntas redondeadas, sueltos o en cadenas cortas o largas. Las células vegetativas miden 1 a 2 μ por 5 - 6 μ. La espora es ovalada, terminal y ensancha la célula al esporular, dándole forma de típico plectridio. Son Gram-positivo.

Las colonias en tubos de agar-papa-glucosado (0,25 % de glucosal) son muy características. Tienen forma de ovillos, de aspectos muy algodonoso y son incoloros.

En la superficie del agar las colonias son muy mucosas, elevadas, de superficie lisa y muy brillantes. Los bordes son filamentosos, en algunos casos los filamentos son largos y ramificados. No forma pigmento, no desarrolla en caldo común en anaerobiosis, pero con la adición de glucosa el desarrollo es abundante y enturbia mucho el medio con formación de ácido y gas. Acidifica y reduce la leche tornasolada, la fermentación es tumultosa y digiere el coagulo lentamente.

En papa el desarrollo es incoloro. Digiere la papa dando un

fuerte olor a butanol. En maíz, desarrolla con mucha formacion de gas y fuerte olor a butanol. En melaza se produce igualmente una activa fermentación más rápida que la anterior y con fuerte olor a solvente.

Licúa rápidamente la gelatina, no forma indol. El hidrógeno sulfurado lo produce en los medios con tiosulfato, sulfito, acetato de plomo o cerebro. Forma acetil-metil-carbinol en los medios azucarados y reduce los nitratos a nitritos.

La albúmina de huevo coagulada no la enegrece ni la ataca. En el medio de cerebro desarrolla sin ennegrecerlo. Es anaerobio absoluto.

Da ácido y gas con: xilosa, glucosa, fructosa, galactosa, manosa, lactosa sacarosa, maltosa, melibiosa, celobiosa, melizitosa, almidón, inulina, dextrina, sorbosa, adonita y pectina.

No fermenta: rafinosa, manita, dulcita, inosita eritrita, esculina, sorbita y celulosa.

IV. COMENTARIOS

El examen comparativo de las características correspondientes a la bacteria aquí estudiada, con las demás bacterias del grupo de los fermentos butílicos descriptos en la literatura ha permitido llegar a la conclusión de que se trata de una forma distinta perteneciente al grupo de las bacterias butílicas. Dejando de lado los fermentos butíricos, se descartan los fermentos butílicos que se citan a continuación por los caracteres siguientes:

No son proteolíticos:

Clostridium toatum
,, *amylosaccharobutylicum-propilicum-iodophilum*
,, *madisoni*
,, *müelleri*
,, *butilicum*

No fermentan almidón:

Clostridium beijerinckii

Dan propanol:

Clostridium butilicum
,, *toatum*
,, *amylosaccharobutilicum-propilicum*
,, *kaneboi*

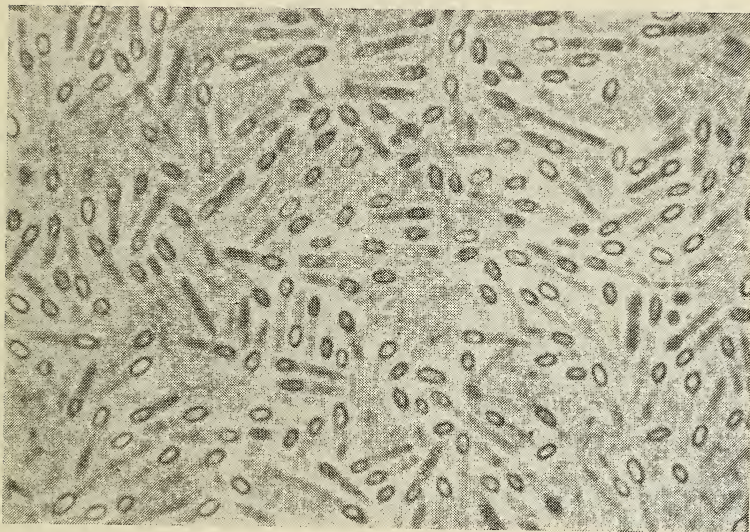


Fig. 1. — Bastones esporulados de cultivo en agar nutritivo glucosado × 1.500

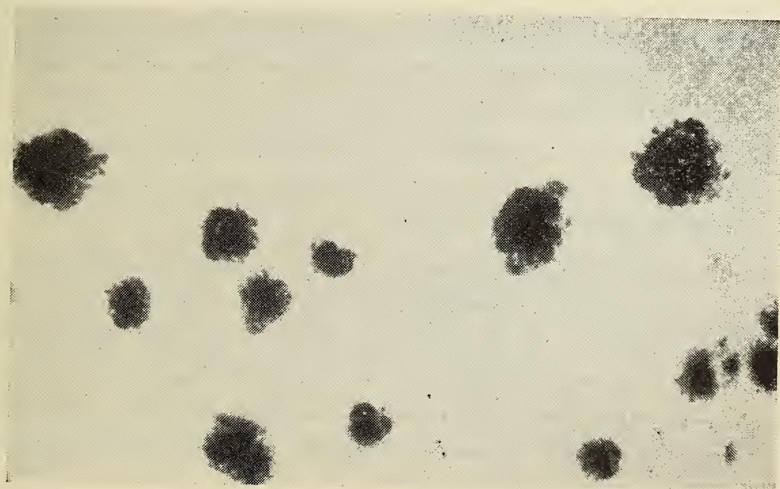


Fig. 2. — Colonias en superficie en agar nutritivo glucosado × 8

Por su morfología (faltan otros datos):

Clostridium saccharoacetoperbutilicum
,, *kanoboi*

Del *Clostridium acetobutilicum* empleado comunmente en la elaboración industrial de alcohol butílico y acetona, la bacteria citada se distingue con relativa facilidad no sólo por su morfología al momento de esporular, y por sus dimensiones algo más grande, sino también por la forma de sus colonias bien típicas en ovillo, bien diferente de las lenticulares de la otra especie.

Finalmente, aunque no corresponda a un carácter sistemático, tiene importancia económica y ventajas prácticas la capacidad que posee la bacteria descripta de producir activa fermentación tanto en mostos amiláceos como azucarados, así como la escasa o nula formación de alcohol etílico en los mismos.

V. CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas en esta investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se ha aislado de materiales amiláceos una bacteria capaz de fermentar el almidón de maíz o papa y las melazas de azúcar, dando importante cantidad de butanol y acetona.
2. Esta bacteria es un bastón Gram-positivo, anaerobio absoluto, que esporula en forma de plectridio y por lo tanto pertenece al género *Clostridium*.
3. Por sus características morfológicas, de cultivo y fisiológicas, se ha llegado a la conclusión de que no puede considerarse como ninguna de las especies ya conocidas, productoras de solventes, pertenecientes al género *Clostridium*. Por los detalles expuestos en el trabajo la bacteria aludida es una nueva especie, para la cual se propone la denominación de *Clostridium amylovorum*.
4. Además de los caracteres de valor sistemático, esta bacteria posee otro de importancia y ventajas prácticas, que es el de poder fermentar productos amiláceos o melazas de azúcares, indistintamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Beijerinck, M. W., 1893. Über die Butylalkoholgärung und das Butylferment. — *Verhandel Akad Wetenschappen Amsterdan Afdoel Naturkunde, Sectie II, Deel I.*
2. Botkin, S., 1892. Über einen *Bacillus butyricus.* — *Zeit. Hyg. Infektiens Krenkh* 11 : 421-434.
3. Donker, H. J. L., 1926. Bijdrage tol de Kennis der boterzuurbutyalkoholen acetongistingen. Thesis. — *Technische Heageschool,* Delft.
4. Fitz, A., 1876. *Bacillus butylicus* — *Berichte* 15 : 867-888.
5. Fernbach, A., 1919. Aceto-butylic fermentation process. — *U. S. Patent.* 1, 740, 162 Dic. 17.
6. Gruber, M., 1887. Eine Methode der Cultur anaerobischer Bacterien Bemerkungen zur nebst. Morphologie der Buthersauregarung. — *Zentr. Bakt Infektionskrankh:* 1 : 367-372.
7. Manual of Microbiological Methods, by the Society of American Bacteriologists.
8. McCoy, L. S., E. B. Fred, W. A. Paterson and E. G. Hastings. 1926. A cultural study of Acetone-Butyl-Alcohol Organism. — *Journ. Infection Diseases* 39 : 475-435.
9. Pasteur, L., 1862. Extrait des procés verbaux. — *Sec. Chem. Pairs Séance du-. mai* pág. 52.
10. Polter, F. L. and McCoy, E., 1952. The fermentation of pectin and pectic acid by *Cl. felsineus. Journ of Bact.* 64 : 701-708.
11. Trecul, M. A. 1835. Matière amylacée et cryptogames amyliferes dans les vaisseaux du latex de plusieurs Apocgnées. — *Compte Rendu de l'Academie des Sciences* 91 : 156-436.
12. Vander Lek, J. D., 1930. Onderzolkingen over de Butylalkoholigisting. Thesis. — *Technische Hoogeschool Detft.*
13. Van Senus, 1891. Jahreskarcht über Fortsch in der lebre von den Garüngsorganismen.
14. Van Tiegren, M., 1879. Identite du *Bacillus amylobacter* et du *Vibrion butyrique.* — *Compt Rend.,* 89 : 5-3.
15. Weizmann, C., 1919. Production of acetone and alcohol by bacteriological process. — U. S. Patent 1, 315, 383, dep. 9.
16. Winogradski, S. V., 1895. Sur le rouissage du lin et son agent microbien. — *Compte Rendu de l'Academie de Science,* 21 : 742-745.

HONGOS PATOGENOS EN LAS TIERRAS DEL NORTE ARGENTINO [1]

Por los Dres. MARTA B. NEGRONI DE BONVEHI, H. F. MAYER y P. NEGRONI [1]

Centro de Micología de la Cátedra de Microbiología y Parasitología de la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires.

SUMMARY

We have carried out the mycologic study of 106 soil samples collected in Chaco (Resistencia city and its neighbourhood).

25/106 soil samples contained strains of *Chrysosporium* (Aleurisma); 20/106 *Trichophyton*, 16 of which were classified as *T. terrestre;* 17/106 contained *Microsporum gypseum;* 5/106, *Gymnoascaceae*, probably of the genera *Myxotrichum;* 4/106, *Nocardia* sp., and 1/106, *Keratinomyces* sp.

RESUMEN

Se estudiaron 106 muestras de tierra recogidas en el Chaco (ciudad de Resistencia y zonas vecinas). 25/106 muestras contenían cepas de *Chrysosporium* (Aleurisma); 20/106 *Trichophyton*, 16 de los cuales fueron clasificados como *T. terrestre;* 17/106 muestras contenían *Microsporum gypseum;* 5/106, *Gymnoascaceae*, probablemente del género *Myxotrichum;* 4/106, *Nocardia* sp. y 1/106, *Keratinomyces* sp.

En el año 1962 hicimos nuestra primera comunicación sobre los resultados obtenidos en el estudio de 50 muestras de tierra recogidas, la mayoría, en los alrededores de la ciudad de Resistencia (Chaco), y las restantes en Colonia Baranda, Puerto Vilelas y Barranqueras.

[1] Este trabajo ha sido efectuado mediante un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Cienetíficas y Técnicas.

En esta oportunidad comunicamos el resultado del estudio de 106 muestras adicionales recogidas en las msimas regiones y remitidas por el Dr. Horacio F. Mayer, director del Instituto de Medicina Regional de la Universidad del Nordeste.

Material y métodos

Se preparó, de cada muestra, una suspensión de 5 g en 20 ml de agua destilada conteniendo 100 microgramos de cloramfenicol y 300 microgramos de cicloheximida (Actidione) por mililitro. Se la agitó con perlas de vidrio, se la dejó reposar unos minutos y se extrajo el líquido sobrenadante para efectuar los cultivos y las inoculaciones a los animales de laboratorio. Esta última operación (agitado y extracción del sobrenadante) la efectuamos al cabo de 24 horas de contacto con los antibióticos mencionados.

Estudio micológico: a) preparaciones al estado fresco, entre porta y cubreobjeto; *b)* siembras en dos cajas de Petri, cuando el medio de cultivo estaba fundido y a 50°: una con agar glucosado y otra con agar suero de bovino (0.1 ml de la suspensión para cada caja), incubando a 28° la de agar glucosado y a 37° la de agar suero; *c)* siembras por duplicado en tubos gordos conteniendo los mismos medios que en el caso anterior, inclinados e inundando la superficie con 1 ml de la suspensión de tierra. Dejamos 4 horas los tubos acostados y luego se incubaron en posición vertical; *d)* siembras en cajas de Petri conteniendo una capa de tierra en estudio, sobre la que se depositó un mechón de pelos de cobayo esterilizados, según la técnica del anzuelo de Vanbreuseghem.

Todos los medios de cultivo mencionados y el agua destilada utilizada para humedecer los pelos en la técnica del anzuelo fueron adicionados de cloramfenicol y actidione en las concentraciones ya dichas.

Resultados

En 25 muestras de tierra comprobamos la presencia de hongos del género *Chrysosporium* (Aleurisma), hongos queratófilos potencialmente patógenos, cuyo estudio será motivo de una comunicación especial.

En 20 muestras revelamos, en el primer cultivo por el método del anzuelo, la presencia de *Trichophyton*, 16 de los cuales fueron aislados en cultivos. puros y clasificados como *Trichophyton terrestre* Durie et Frey. Sirva como modelo el siguiente estudio de la cepa nc 221.

Procedencia: aislada de la muestra nº 17. La colonia gigante en el medio Sabouraud mide, al cabo de 15 días de cubación a 28°, 6 cm de diámetro, es vellosa en los bordes y en el centro y yesosa en la parte media. Su color es blanco amarillento por el anverso y amarillento por el reverso.

Examen microscópico: microconidias subglobosas o piriformes. de 3.32 a 6.6 μ $\times$ 2.33 a 5 μ. Existen formas de transición hacia las macroconidias con pocos tabiques. llegando a medir estas últimas 20 μ de longitud.

17 muestras contenían *Microsporum gypseum*, aisladas en cultivos puros, habiendo sido revelado en una muestra por el examen microscópico de la suspensión de tierra.

Una muestra contenía *Keratinomyces* sp y 5 muestras. cepas pertenecientes, probablemente, al género *Myxotrichum*, de la familia *Gymnoascaceae*. Estos últimos tienen una fructificación asexuada consistente en la formación de "entosporos" sensu Vuillemin, idénticos a los del *Coccidioides immitis*.

Se aislaron en cultivos puros las cepas 378, 386 y 383. que se estudiaron micológicamente.

Cepa 378, aislada de la muestra nº 27. La colonia gigante en el medio de Sabouraud tiene 4 cm de diámetro, es vellosa-algodonosa, zonada, con un centro más elevado y ligeramente amarillento, siendo de color blanco el resto de la colonia. Reverso: ligeramente pardo.

Caracteres microscópicos: micelio vegetativo filamentoso. con pocos tabiques. Micelio en raqueta. Clamido-artrosporos (entosporos sensu Vuillemin) de 3.32 $\times$ 2.47 μ a 9.96 $\times$ 2.47 μ. No se vieron elementos sexuados.

Caracteres fisiológicos: utiliza los mono, di, tri y polisacáridos. No asimila el alcohol etílico como única fuente de carbono, utiliza el acetato, tartrato y citrato de sodio, así como el aceite de olivas y grasa animal. No se desarrolla en el medio con tirosina,

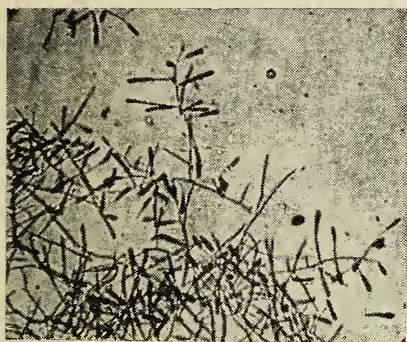


Fig. 1. — Aspecto microscópico del *Trichphyton terrestre*



Fig. 2.— Colonia gigante de *Myxotrichum* sp. cepa 386



Fig. 3. — Aspecto microscópico de la fructificación asexuada de *Myxotrichum* sp., cepa 386.

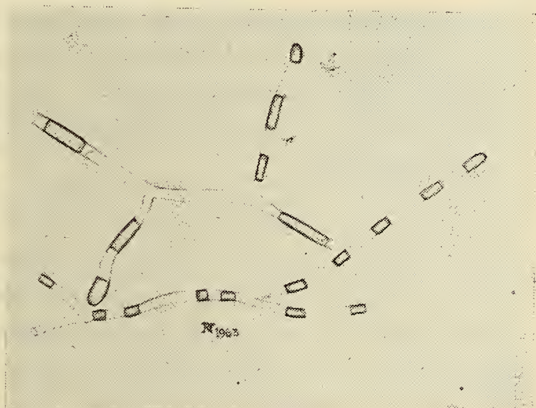


Fig. 4. — Formación de clamido-artrosparos (entosporos) en *Myxotrichum* sp., tomado con cámara clara.

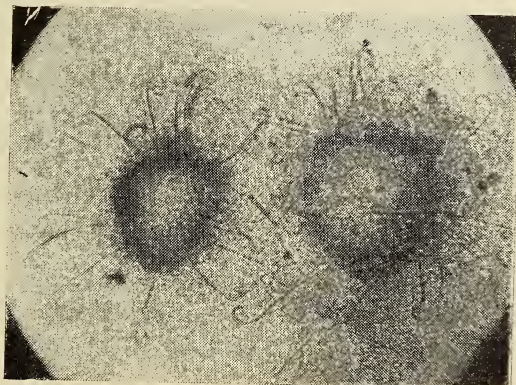


Fig. 5. — Formación de cleistotecios en *Myxotrtchum* sp., cepa 386

triptofano, metionina, cistina y ácido glutámico como fuentes de nitrógeno, pero utiliza el nitrato de potasio, sulfato de amonio, urea, otros ácidos aminados y la peptona.

Acción proteolítica escasa. Utiliza la queratina de los pelos.

Cepa 383, aislada de la muestra S/n del Chaco.

Caracteres macro y micromorfológicos semejantes a los de la cepa 378.

Caracteres fisiológicos: los mismos.

Cepa 386, aislada de la muestra n° 100. La colonia gigante en el medio de Sabouraud mide 10 cm de diámetro, es blanca- vellosa-algodonosa y zonada con un centro ligeramente más elevado. Reverso: incoloro.

Caracteres microscópicos: micelio vegetativo, micelio en raqueta y entosporos con los mismos caracteres que en las cepas anteriores. Forma órganos sexuales: "crozier", cleistotecios del tipo *Gymonoasceae* conteniendo ascos con 8 ascosporos elípticos, de membrana lisa.

Finalmente, de una muestra de suelo se aisló *Malbranchea* sp. y, de 4, sendas cepas de *Nocardia*, patógenas para el cobayo, produciendo lesiones caseosas por inoculación intratesticular. Estas cepas serán motivo de un estudio particular.

BIBLIOGRAFIA

Benjamín, R. K.: A new genus of the *Gymnoascaceae* with a review of the other genera. — El Aliso, *3:* 301-328, 1956.

Bory, R. et al.: Sur une lozalization particulière d'une épidermomycose par *Aleurisma lugdunense.* — Ann. Dermat. et Syph., París, *79:* 661-664, 1952.

Carmichael, J. W.: *Chrysosporium* and some other aleurisporic *Hyphomycetes.* — Canad. J. Bot., *40:* 1137-1173, 1962.

Corte, A. y Daglio, C. A. N.: Micromycetes aislados en el Antártico. — Contr. Inst. Antártico Argentino n° 74: 3-27, 1963.

Dawson, C. O. and Gentles, J. C.: The perfect state of *Keratinomyces ajelloi* Vanbreuseghem, *Trichophyton terrestre* D. et F. and *Microsporum nanum* Fuentes. — Sabouraudia, *1:* 49-57, 1961.

Dodge, C. W.: Medical Mycology. — The C. V. Mosby Co., St. Louis, 1935.

Durie, E. B. and Frey, D.: A new species of *Trichophyton* from New South Wales. — Mycologia, *49:* 401-411, 1957.

Evolceanu, R. et Alteras, I.: De l'origine saprophytique, tellurique des dermatophytes. — Mycopathol. et Myc. appl., *12:* 223-232, 1960.

Gougeret, Burnier et Duché: Epidermomycose du a *Aleurisma lugdunense.* — Boll. Soc. Derm. et Syph., 14 Février: 273, 1935.

Grigoraki, L. D.: Recherches cytologiques et taxinomiques sur les dermatophytes et quelques autres champignons parasites. — These. Fac. Sciences, París: 353, 1925.

— Fayet et Magrou, J.: Sur un nouveau dermatophyte du genre *Aleurisma.* — C. R. Soc. Biol., París, *95:* 649-651, 1926.

Krempl-Lamprecht, L.: Ueber das Vorkomnen von Pilzen aus der Gattung *Chrysosporium* auf der Haut und Diskussion ihrer systematischen *Stellung.* — Manuscrito, 1964.

Kuehn, H. H.: Observations on *Gymnoascaceae.* Mycologia, *47:* 533-545 y 878-890, 1955; *48:* 805-820, 1956; *49:* 55-67 y 694-706, 1957.

— and Grosby, P. F.: Growth and nutrition of *Pseudoarachniotus roseus* in submerged cultures. — Mycopath., *11:* 108-127, 1959.

Lurie, H. I. and Brook, R.: *Trichphyton montagrophytes* isolated from the soil of caves. — Mycologia, *47:* 506-510, 1955.

Massia, J. et Grigoraki, L.: Sur une épidermophytie occasionnée par une espèce nouvelle: *Aleurisma lugdunense* (Vuill. en litt, 1924). — C. R. Soc. Bol., París, *91:* 1381-1383, 1924.

Meinhoff, W. et al.: Nachweiss, Isolierung und Identifizierung keratinverwetander Hautpathogenen Bodenpilze. — Arch. f. klin. u. exper. Dermat., *212:* 30-48, 1960.

Negroni, P.: Estudios sobre el *Coccidoides immitis* (Stiles). I: Micelio vegetativo y de fructificación. — Mycopath., *4:* 315-320, 1949.

Negroni, P., Gandolfo, C. E. y Mayer, H. F.: Dermatofitos en suelos de Argentina. — Rev. Arg. Dermat., *45:* 129-128, 1961.

Otcenasek, M. and Dvorak, J.: The isolation of *Trichophyton terrestre* and other keratinophilic fungi from small mammals of South Eastern Moravia. — Sabouraudia, *2:* 111-113, 1962.

Tubaki, K.: Results of the Japanese Antartic research. — Special Publ. Seto Marine Biol. Lab., Exper. 14, Sirakama, Wakayama-Ken. : 3-10, 1961.

Vanbreuseghem, R.: Technique biologique pour l'isolement des dermatophytes du sol. — Ann. Soc. Belge Méd. Trop., 32: 173-178, 1952.

Vuillemin, P.: Les champignons parasites et les mycoses de l'homme — P. Lechevalier et fils, París: 114, 1931.

West, B. et Ajelle, L.: The occurrence of *Arachniotus citrinus* in soils. — Mycologie, *48:* 163-165, 1956.

Recibido el 15 de octubre de 1964.

ESENCIAS DE PLANTAS NATIVAS DEL PARQUE NACIONAL DE NAHUEL HUAPI Y SUS ALEDAÑOS

V. ACEITES ESENCIALES DE *MYRCEUGENIA EXSUCCA* BERG (PATAGUA) Y DE *LAURELIA SERRATA* PHIL. (HUAN HUAN O LAUREL)

Por ADOLFO LEANDRO MONTES

SUMMARY

In this fifth paper about essential oils from native plants of the National Park of Nahuel Huapi other two essential oils are described, those of *Myrceugenia exsucca* Berg and *Laurelia serrata* Philipi. Their physical and chemical properties were determined and twenty one for the first and sixteen constituens for the second oil were found. The main constituents of the essential oil from *Myrceugenia exsucca* are: limonene, terpene alcohols (linaloöl, isoborneol and borneol), esters (borbyl acetate), ketones (10,5 per cent), aldehydes (butyric, furfuryl, o-methoxy-benzyl and hydrocinnamic), dimethyl sulfide and several phenolic compounds. The *Laurelia serrata* (or huan huan) oil contains limonene, alfa-phellandrene, 1,8-cineole, linaloöl and its acetate, safrole, methyleugenol, methylchavicol, eugenol, dillapiol, three carbonyl compounds and beta-santalol (?).

A. ACEITE ESENCIAL DE *MYRCEUGENIA EXSUCCA* BERG (PATAGUA)

El patagua es uno de los árboles de hojas aromáticas que se encuentra en la zona húmeda del Parque Nacional del Nahuel Huapi, particularmente en la isla Victoria, donde lo pudo observar el autor.

Este árbol pertenece a la familia Mirtacea y recibe el nombre de Myrceugenia exsucca Berg, o Lumatemu A. Gray, o Eugenia exsucca. Es un árbol con ramas comprimidas, las hojas nuevas (sobre el nervio principal), los pecíolos, pedúnculos y ovarios cubiertos

de un tomento corto, rojizo. Hojas cortamente pecioladas, rígidas, transaovadas o aovado-oblongas, angostadas en la base, obtusas en el ápice, a veces apiculadas, con la cara inferior pálida y sembrada de glándulas oscuras. Pedúnculos 1-3 en las axilas de las hojas, tan largos como ellas, desiguales, los unos 1-3 floros, los otros dicótomos; ovario 2-3 locular; sépalos 4, desiguales, suborbiculares, sedoso-pusbecentes en ambas caras, pestañosos. Da bayas.

Existe una variedad beta, Patagua Perg: árbol elevado con las hojas aovado-oblongas, obtusas, algo apiculadas; pedúnculos con 1-5 flores, sésiles o cortamente pediceladas ([1]).

He obtenido aceite esencial de patagua en dos ocasiones; la primera en 1952, de muestra recolectada en Isla Victoria, por personal de Direc. de Cult. Especiales del Min. de Agricultura de la Nación, y la segunda de muestra también recolectada en el Parque Nacional de Nahuel Huapi, por personal del INTA. El aceite esencial obtenido en 1962 ha sido objeto de un estudio más profundo y empleando las nuevas técnicas analíticas.

Características físicas y químicas (2) de los aceites esenciales de patagua estudiados en 1952 (3) y en 1962

Característica	Aceite es. 1962	Aceite es. 1952
Aspecto	líquido oleoso límpido	líquido oleoso límpido
Color	amarillento	amarillento
Olor	aromático intenso, algo	aromático
Indice de refracción	dulzón	
Peso específico	0,9200 a 22° C	0,9044 a 20° C
Indice de refracción	1,4890 a 22° C	1,4870 a 17° C
Desviación polarimétrica	22,6 a 22° C	25,58 a 18° C
Indice de ácido	16,97	6,3
Indice de éster	25,80	39,3
Indice de éster después de acetilar (Fiore)	146,1	89,3
Alcoholes libres en linalol	36,3 %	
Fenoles	8,2 %	contiene
Carbonílicos	aproximadamente 13 %	aproximadamente 14 %
Máximos de absorción en el ultravioleta	245 y 275 milimu	a 275, 335 y 345 milimu

La extracción del aceite esencial fue realizada por arrastre con vapor de agua a presión de 1-1 y ½ atmósferas, en autoclave. Se operó sobre hojas con las ramitas sosten, material seco al aire y a la sombra, y se obtuvo ml 17,0 a partir de kg 7,26 (rendimiento 2,34 por ml).

Absorción en el ultravioleta de la solución alcohólica 2 en 10.000 del aceite esencial 1962

Longitud de onda en milimu	Absorbancia	Longitud de onda en milimu	Absorbancia
215	2,38	280	0,93
20	2,06	85	0,84
25	1,60	90	0,71
30	1,43	95	0,55
35	1,42	300	0,40
40	1,46	05	0,295
45	1,47 (máx.)	10	0,218
50	1,39	15	0,165
55	1,21	20	0,128
60	1,03	25	0,102
65	0,93	30	0,084
70	0,94	40	0,062
275	0,97 (máx.)	350	0,018

Presenta dos máximos de absorción en el ultravioleta: a 245 (corresponde a dieno o doble ligadura conjugada con carbonilo) y a trieno o núcleo bencénico (fenoles, éteres de fenoles, etc).

Cromatografía en placa [4].

Se hizo un estudio de orientación sobre componentes carbonílicos, fenólicos e hidrocarburos no saturados, empleando la técnica de cromatografía sobre placa recubierta de ácido silícico empastado con almidón, usando para el desarrollo, en el caso de los carbonílicos y fenólicos una mezcla de 80 p. de éter de petróleo y 20 de acetato de etilo, y para los hidrocarburos éter de petróleo con 1 por ciento de acetato de etilo. Como revelador para los carbonílicos solución de clorhidrato de 2,4 dinitrofenilhidrazina, para los fenólicos solución neutra de p-nitroanilina diazotada y para los hidrocarburos solución de fluoresceína y vapores de bromo. Se obtuvo para:

a) Carbonílicos: tres manchas
anaranjada con ... Rf 0,59
rosada con .... Rf 0,43
rosada con .... Rf 0,27
testigo carvona ... Rf 0,64

b) Fenólicos: cuatro manchas
anar. pard. con.... Rf 0,75
amarilla 0,63
rosada fuerte 0,52
rosada violácea 0,06
testigo fenol ..... Rf 0,66

c) Hidrocarburos: una mancha neta con Rf 0,91 (coincide con la de limoneno usado como testigo).

Cromatografía gaseosa (5), (6), (7).

Se empleó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo 154-C adquirido para la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires mediante un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina.

Se obtuvieron cromatogramas del aceite esencial entero (muestra 1962), del mismo saponificado (libre de componentes ácidos,

Cromatograma del aceite esencial entero. Columna « P » de 1 m × 1/4″ a 150° C y 4 psi de N_2 (flujo 20,9 ml/minuto)

Pico	Tiempo de retención (minutos)	Componente
1° grande	0,5	afrado (sulfuro dimetílico)
2° pequeño	0,7	butiraldehido
3° muy pequeño	1,0	
4° muy pequebo	1,1	
5° muy grande	1,3	limoneno
6° grande	1,6	
7° pequeño-mediano	2,2	
8° mediano-grande	2,5	
9° mediano	2,8	
10° mediano-pequeño	3,1	metilheptenona?
11° muy pequeño	4,1	carbonílico
12° muy pequeño	4,7	carbonílico
13° mediano-grande	5,3	linalol
14° pequeño	6,3	furfural?
15° mediano	6,9	acetato de bornilo
16° mediano-grande	8,0	isoborneol
17° mediano-grande	11,1	borneol
18° pequeño ...	17,3	
19° pequeño	25,1	xilenol?
20° mediano	26,9	xilenol?

fenólicos y aldehidos) de sus componentes cetónicos y del aceite libre de éstos. Se emplearon como fases fijas polisuccinato de dietileno glicol y diacetato-hexaisobutirato de sacarosa o "saib", en distintas condiciones de flujo y temperatura. Transcribo los obtenidos con columna de polisuccinato de dietileno glicol o columna "P" para el aceite esencial entero y sus componentes cetónicos.

Por burbujeo de los componentes que se separaban en la cromatografía gaseosa, en reactivo para alcoholes (8) y para carbonílicos (9) se obtuvieron:

Pico 13° un 3-5-dinitrobenzoato con punto fusión...... 70°C (placas)
„ 16° „ „ „ „ „ ...... 135°C (placas)
„ 17° „ „ „ „ „ ...... 154°C (cristales ac.
„ 20° „ „ „ „ „ ...... 150°C (crist. peq.)

(el del pico 20° puede corresponder a un componente fenólico, un xilenol)

Del pico 2 se obtuvo una 2,4 dinitrofenilhidrazona de pto fusión 135-136° C.

De los picos 8 y 9 dudosas.

Pico 11, una 2-4-d-n-f-hidrazona de punto fusión aprox... 185° C
„ 11, „ „ „ „ „ .. 136-138° C
„ 12, „ „ „ „ „ .. 133-135° C
„ 14, „ „ „ „ „ .. 210-220° C

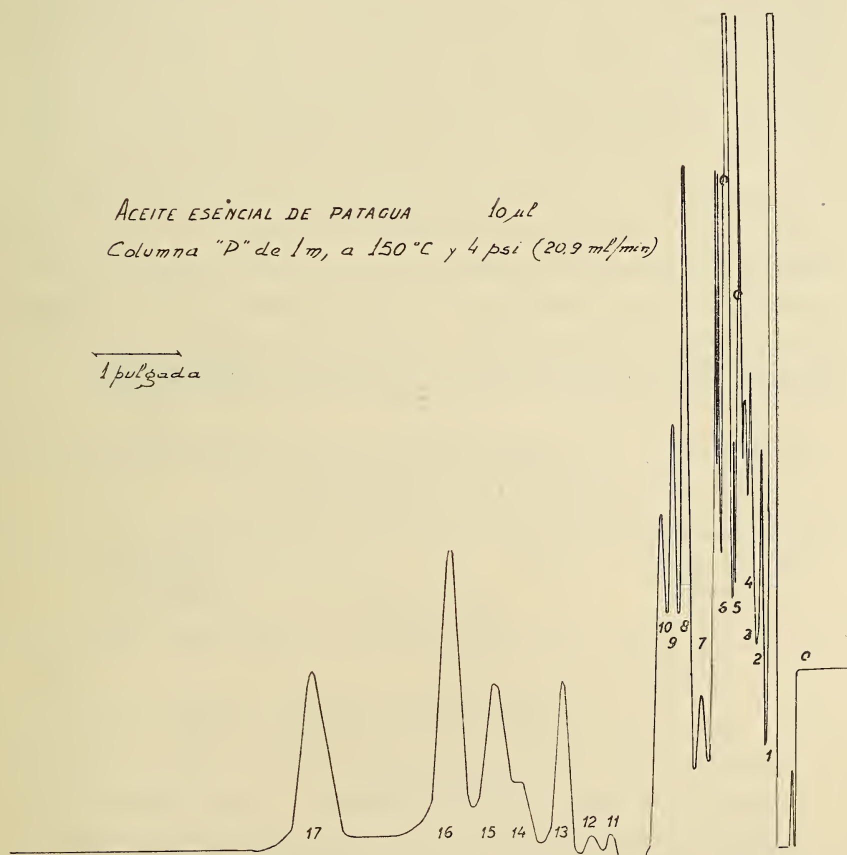
Cromatograma de los componentes cetónicos del aceite esencial. Columna «P» de 1 m × 1 4″, a 150° C y 4 psi de N_2 (flujo 22 ml min)

Pico	Tiempo de retención (minutos)	2-4-d-n-f-hidrazona
1° pequeño	3,4	
2° pequeño	4,5	
3° pequeño	5,4	
4° pequeño-mediano	6,1	roja, funde a 138-140° C
5° mediano	8,1	roja, en esferitas f. aprox. 170°C
6° pequeño	10,0	
7° pequeño-mediano	11,2	roja, funde a 166-168° C
8° mediano	15,4	roja, funde a 155° C
9° mediano-grande	16,8	roja, funde a 142° C
10° pequeño-mediano	20	funde a 132° C
11° pequeño	22,8	
12° mediano-grande	28,2	ablanda a 154°C y funde a 182°C.

Identificación de componentes:

a) Carbonílicos: Fueron separados del aceite esencial mediante reactivo de Girard-T ([10]).

La fracción cetónica liberada por descomposición de las hidrazonas mediante tratamiento con ácido mineral, representa un 10,5



por ciento del aceite esencial y su cromatograma (transcripto) da doce picos, con predominio de cinco componentes. Se prepararon las 2-4 dinitrofenilhidrazonas que figuran en el cuadro del cromatograma. La fracción es poco absorbente en el ultravioleta: presenta una inflexión a 220-230 y otra más marcada a 295-310 ml.

La fracción aldehídica fue precipitada como complejo con I_2Hg

con pto de fusión 115° C, del que una vez descompuesto se destiló un aldehido que dio una 2-4-dinitrofenilhidrazona de pto de fusión 174-175° C y por cromatografía gaseosa en columna "P" de 1 m × ¼″ a 150° C y 4 psi (flujo 21,9 ml/min) un pico con tiempo de retención de 15,6 minutos.

Ese tiempo de retención y el olor corresponden al aldehido orto-metoxi-benzóico; no el punto de fusión del derivado; pero cromatografiando una mayor cantidad de aceite esencial en columna "P" a 150° C aparece otro pico menor, carbonílico, cuyo tiempo de retención (19,2 minutos) corresponde al aldehido hidrocinámico. Se trataría entonces de una mezcla de aldehidos, de ahí que el derivado obtenido una vez aislado de la hidrazona de Girard no corresponda con el del ald. o-metoxi-benzoico, como tampoco corresponde el complejo de la hidrazona Girard con ioduro mercúrico. La proporción de aldehidos en el aceite resultó de aproximadamente 2,5 por ciento. En la cromatografía gaseosa se identificaron también butiraldehido y furfural. Las cetonas aunque presentes en mayor proporción no han podido ser identificadas.

b) Alcoholes: Por cromatografía gaseosa y preparación de los 3-5-dinitrobenzoatos se han identificado:

linalol	(3-5-dinitro-benzoato	con	punto	de fusión	89° C)
isoborneol	,,		,,	,,	,, 133-139° C)
borneol	,,		,,	,,	,, 154-156° C)

c) De los éteres, por cromatografía gaseosa se ubicó el acetato de bornilo.

d) Componentes fenólicos: la cromatografía en placa indica la presencia de cuatro componentes de este tipo; probablemente dos fenoles monohidroxilados y dos polifenoles o mixtos. También la absorción en el ultravioleta indica la presencia de componentes fenólicos, en no muy alta proporción.

La absorción con álcali dio un contenido de fenoles de 8,2 por ciento.

El 3-5-dinitrobenzoato correspondiente al pico 20° del cromatograma gas-líquido transcripto dio pto de fusión 150° C, que correspondería a un xilenol.

e) El primer pico del cromatograma gaseoso transcripto corresponde a sulfuro de metilo; habiendo dado positiva la reacción con cloruro mercúrico ([11]).

Tanto la cromatografía gaseosa (con dos fases distintas: "saib" y polisuccinato de dietilenoglicol) como la obtenida en placa recubierta con ácido silícico confirman la existencia de limoneno, como componente importante (derivado bromado con pto de fusión 104° C). El pico siguiente al limoneno en la cromatografía gaseosa correspondería a otro hidrocarburo (en el estudio de 1952 se obtuvo un derivado bromado de pto de fusión 154° C que correspondería a beta-terpineno), pero no fue posible confirmarlo.

RESUMEN

El aceite esencial de patagua contiene, de acuerdo a lo expresado:

- hidrocarburos (identificado el limoneno)
- alcoholes terpénicos (identificados linalol, isoborneol y borneol)
- ésteres (identificado acetato de bornilo)
- varios componentes fenólicos (un xilenol?)
- aldehidos (butiraldehido, furfural, ald. o-metoxibeozóico y ald. hidr. cinámico)
- cetonas: varias (no identificadas)
- sulfuro de metilo

En total, más de veintiún componentes.

CONCLUSIONES

El patagua o Myrceugenia exsucca Berg var. beta, contiene en sus hojas un aceite esencial complejo, de aroma sui generis. La cromatografía gaseosa indica la presencia de veintiún componentes, como mínimo, entre los que se han ubicado, mediante aquella técnica y las otras descriptas: limoneno, sulfuro de metilo, linalol, isoborneol, borneol, acetato de bornilo, butiraldehido, furfuraldehido, aldehido o-metoxibenzóico y ald. hidrocinámico; constatando la presencia de varios componentes cetónicos.

B. ACEITE ESENCIAL DE *LAURELIA SERRATA* PHIL. O HUAN HUAN

La Laurelia serrata Philipi pertenece a las Monimiaceas: es un árbol que puede alcanzar los 10 a 12 metros de altura y 0.5 m de diámetro; posee hojas oval-oblongo-lanceoladas, de posición opuesta, acuminadas en el extremo, cuneadas en la base, cortamente pecioladas, de hasta 10 cm de largo y 3,5 de ancho limbo foliar de borde cerrado en casi toda su extensión; en el tercio inferior íntegro emarginado, siendo los dientes bien conspícuos, agudos y erectos. Las flores son polígamas, con monoecia en pequeñas panículas racimosas paretadas en las axilas de las hojas superiores de la planta ([12]). Este árbol, llamado también huan huan, aunque parece originario de la zona de Valdivia, en Chile, se encuentra en nuestro país, silvestre, en Neuquén y Río Negro.

De sus hojas se obtiene un aceite esencial de aroma intenso y agradable, similar al del laurel, pero con una nota peculiar de safrol.

El aceite esencial ha sido estudiado por Fester y colaboradores ([13]), y por González y Montes ([14]), quienes determinaron sus características y componentes principales.

En el actual estudio se han aplicado, para completar la identificación de sus componentes la cromatografía gaseosa y otras técnicas, verificando, asimismo, la composición hallada anteriormente.

La muestra empleada en esta oportunidad ha sido obtenida por personal del INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria) en la zona de Laguna Frías, en Neuquén. A partir de 2,180 kg de hojas secas se obtuvieron por arrastre con vapor de agua 33,0 ml de aceite esencial (rendimiento 1,51 por ciento).

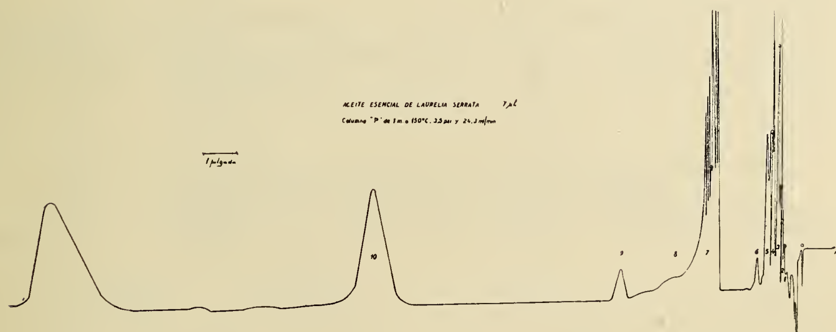
Las características físicas y químicas del aceite esencial de la nueva muestra y del estudiado en 1954 ([14]) son las siguientes:

Dato	Muestra 1954	Muestra actual
Peso esp. a 20°C	0,910	0,931 (a 25° C)
Ind. de refracción	1,4787 (a 17° C)	1,4900 (a 25° C)
Desv. polarimétrica	—13°,10	—7°,7
Ind. de ácido	2,3	0,9
Ind. de ésteres	4,7	7,93

Dato	Muestra 1954	Muestra actual
Ind. de éster después de acetilar (Fiore)	163,8	164,5
Alcoholes totales, en linalol, por ciento	51,4	51,05
Alcoholes libres, en linalol, por ciento	49,8	47,3
Metoxilos (Zeisel): (15)	7,11 %	no se determinaron
Fenoles	9,0 %	no se determinaron
Carbonílicos (Bryant & Smith) en —CO—	no se determinaron	0,75 %
Alcoholes primarios, por ftalización, en geraniol		0,5 %
Alcoholes secundarios		no contiene

La absorción en el ultravioleta y su vinculación con la composición química fue ampliamente comentada para la primera muestra (15).

La cromatografía sobre placa de ácido silícico empastado con almidón fue aplicada a la búsqueda de componentes carbonílicos, fenólicos y de hidrocarburos no saturados.



El desarrollo y el revelado se hizo en la misma forma descripta para el aceite esencial de patagua.

Para los carbonílicos se obtuvieron tres manchas:

amarilla con .... Rf 0,96
amarilla pard. con .... Rf 0,62
anaranjada con .... Rf 0,34

siendo para carvona el Rf de 0,97

(Una crom atografía en papel Watman nº 120 indicó la presencia de componentes carbonílicos, bencénicos y terpénicos y/o alifáticos).

Para hidrocarburos se obtuvieron dos manchas:

una intensa con............ Rf 0,91
una tenue con .... Rf 0,84

siendo para limoneno el Rf de 0,91

Para fenoles, directamente, se obtuvieron cinco manchas:

una correspondiente a eugenol (se hizo corrimiento paralelo con eugenol puro)
una con Rf 1,0 que corresponde a estragol
„ „ Rf 0,95 „ „ „ safrol
„ „ Rf 0,70 „ „ „ metileugenol
otra „ Rf 0,48 „ correspondería al dilapiol

Este fue hallado en el aceite estudiado en 1954, y la cromatografía gaseosa no llegó a revelarlo en el actual. Se confirmó con sustancias puras que los éteres de fenoles cromatografiados en estas condiciones se revelan también, aunque más lentamente, con el reactivo usado para fenoles, la nitroanilina diazotada en medio ligeramente alcalino.

Se aplicó la cromatografía gaseosa empleando el mismo aparato usado para el estudio del aceite esencial de patagua y las mismas fases fijas. Los resultados se tabulan a continuación:

Cromatografía gaseosa del aceite esencial. Columna « P » de 1 m × 1/4" a 150° C y 3,5 psi de N_2 (flujo 24,3 ml/minuto)

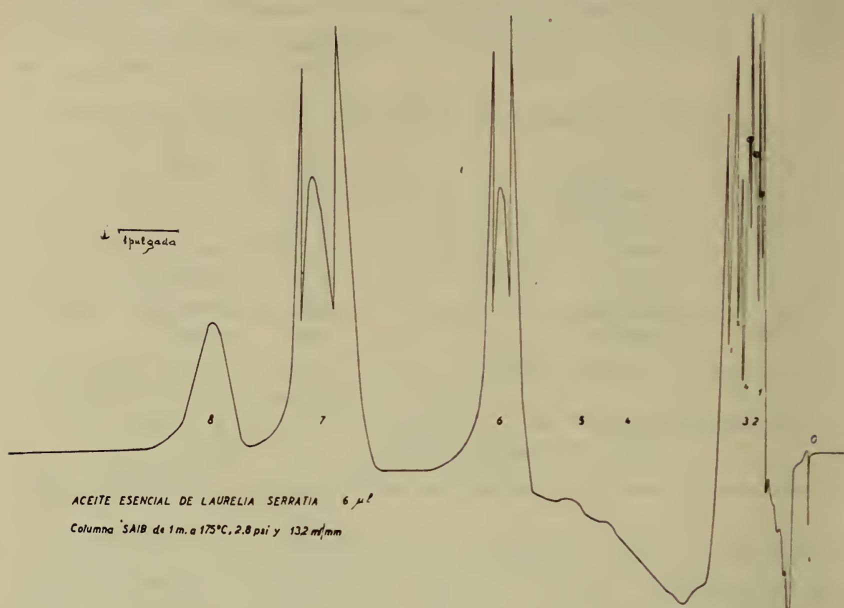
Pico	Tamaño	Tiempo de retención (minutos)	Componente
1°	muy pequeño	0,8	
2°	mediano	1,0	acetato de linalilo
3°	mediano	1,15	limoneno
4°	grande	1,35	cineol
5°	mediano	1,8	carbonílico
6°	pequeño	2,3	carbonílico
7°	muy grande	5,2	linalol
8°	pequeño	7,5	carbonílico
9°	pequeño-mediano	10,8	estragol

Pico	Tamaño	Tiempo de retención (minutos)	Componente
10°	grande	24,9	safrol
11°	pequeño	31,4	
12°	pequeño	35,2	
13°	grande	43,7	metileugenol
14°	pequeño	47,0	piperonal?
15°	pequeño	62,0	carbonílico
16°	mediano	70,0	eugenol

Cromatografía gaseosa del aceite esencial en «saib» col. de 1 m × 1/4" a 175° C y 3 psi de N_2 (flujo de 13,2 ml/minuto)

Pico	Tamaño	Tiempo de retención (minutos)	Componente
1°	muy pequeño	0,2	
2°	muy pequeño	0,4	
3°	muy pequeño	0,6	
4°	muy pequeño	0,8	
5°	grande	1,2	limoneno
6°	grande	1,4	cineol
7°	muy grande	1,4	linalol
8°	pequeño	3,0	
9°	pequeño	6,2	
10°	pequeño	7,2	
11°	grande	9,6	safrol
12°	grande	15,8	*metileugenol*
13°	grande	19,2	eugenol

Se practicó otra cromatografía gaseosa con columna "P" a 175° C y 5 psi (flujo 25,7 ml/minuto) para confirmar la presencia de estragol, hallado en la cromatografía sobre placa. Se hizo también la de estragol puro (tiempo de retención en esas condiciones 4,8 minutos). De esta manera se confirmó que el estragol está presente en el aceite esencial, aunque en baja proporción, que dado el tamaño del pico correspondiente, se considera inferior al 2 por ciento.



Componentes:

En el estudio efectuado en 1954 se habían identificado: cineol, linalol, alfa-felandreno, safrol, metil-eugenol, eugenol y dilapiol y, sin confirmación beta-santalol.

La combinación de las técnicas cromatográficas descriptas ha permitido establecer la presencia de limoneno y estragol y varios componentes carbonílicos.

La ftalización confirma la presencia de un alcohol primario, que no se logró ubicar en el cromatograma; podría tratarse del beta-santalol.

El ácido principal, de acuerdo a la cromatografía gaseosa de los ésteres metílicos obtenidos de los ácidos liberados por saponificación del aceite, es ácido acético.

Por precipitación fraccionada de la solución alcohólica del aceite mediante solución alcohólica de sulfato de 2-4-dinitro-fenilhidrazina, se obtuvo primero un derivado rojo parduzco que, recristalizado, dio un pto de fusión de 222° a 245° C; diluyendo la solución remanente con unas gotas de agua se obtuvo un segundo derivado rojo con punto de fusión 165° C, y agregando más agua a la solución remanente otro derivado rojo de pto de fusión 150°C.

De acuerdo a las condiciones en que precipitaron y a las temperaturas de fusión, es probable que el primer componente sea un carbonílico bencénico; el segundo terpénico, y el tercero alifático. El bencénico podría ser piperonal, vinculado al safrol (pico 14° del cromatograma en columna "P" a 150° C); el terpénico alcanfor (pico 8° del mismo cromatograma). Haciendo reacciones por burbujeo de los componentes que se eluían de la columna por cromatografía gaseosa se obtuvieron derivados (2-4-dinitrofenilhidrazonas) para los picos 5, 6, 8, 11-12, 14 y 15. El pico 5 podría ser por el tiempo de retención aldehido n-caprílico.

La proporción de carbonílicos en el aceite, de acuerdo a la determinación efectuada por el método de Bryant y Smith, que dio 0,75 % en -CO- sería menor del 5 por ciento.

Resumen: Teniendo en cuenta el resultado de los dos estudios realizados sobre el aceite esencial de huan huan, se establece que contiene:

limoneno, cineol, alfa-felandreno, linalol, estragol, acetato de linalilo, safrol, metileugenol, eugenol, dilapiol, tres carbonílicos, y sin confirmar beta-santalol; en total, más de 16 componentes.

CONCLUSIONES

El nuevo estudio efectuado sobre el aceite esencial de Laurelia serrata Philippi o huan huan de material recolectado en Neuquén (zona de Laguna Frías) ha confirmado la composición encontrada en 1954 y ha permitido establecer la presencia de limoneno y estragol y de varios componentes carbonílicos que se encuentran presentes en pequeña proporción.

BIBLIOGRAFIA

1. Reiche, C.: *Estudios críticos sobre la flora de Chile*, tomo II, 289 (1898).
2. Montes, A. L.: *Analítica de los productos aromáticos*, INTA, Cap. III, Buenos Aires (1961).
3. — Obra citada (2), p. 324.
4. — Obra citada (2), Cap. I, p. 39 y Anales As. Quím. Arg. *45*, 248, 257 y 261 (1957).
5. Bayer, E.: *Gas chromatography* Elsevier, N. York, 1959.

6. Pecsok, R. L.: *Principles and practice of gas chromatography*, N. Y. 1959.
7. Montes, A. L.: Boletines de SAIPA, Buenos Aires, nos 3-4 (1962) y n° 5 (1963).
8. — Obra citada en (2), Cap. VI.
9. — Obra citada en (2).
10. — y Wiernik, M.: Anales de la As. Quím. Arg. *48*, 163 (1960).
11. Guenther, E.: *The Essential Oils*, vol. I, 312, N. York, 1948.
12. Haumann, L.: *La foret valdivienne et ses limits*, Inst. de Bot. y Farm. Fac. de C. M. de Bs. Aires, n° 34, 54 (1916).
13. Fester, G. y otros: *Aceites esenciales de la Rep. Argentina*, Academia Nac. de Córdoba, p. 72, 1962.
14. González, M. E. y Montes, A. L.: Anales de la Asoc. Quím. Arg. *42*, 152 (1954).
15. Montes, A. L.: Obra citada (2), p. 192.

Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad Nacional de Buenos Aires. Junio de 1964.

SIPHONAPTERA DE MENDOZA *

Por DOMINGO F. GIMENEZ, CARLOS A. CICCARELLI
y JOSE M. DE LA BARRERA

SUMMARY

The present list of Siphonaptera correspond to material collected in the Mendoza Province, Argentine (1937 to 1941 and winter 1959) on Rodents and others Mammalia related with sylvatic plague. Sixteen new species were described by Jordan and Smit (British Museum) from fleas collected by the authors in Mendoza and neighbour regions.

La presente lista incluye el material coleccionado por los autores dentro del territorio de la provincia desde 1937 hasta 1941 y durante el invierno de 1959. Corresponde a Rodentia y a algunos otros mamíferos directa o indirectamente relacionados con la infección pestosa silvestre.

Todos los ejemplares han sido clasificados en el British Museum (Tring) por el Dr. Karl Jordan hasta su muerte y luego por Mr. F. G. A. M. Smit, actual Curator of the Rothschild Collection of Fleas. Los autores agradecen íntimamente tan valiosa colaboración.

* Trabajo del Instituto Malbrán y de la Cátedra de Microbiología de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuyo.

Lugares de proveniencia del material coleccionado

La Paz	33° 27′	lat. sud	67° 33′	long. O.G.
La Junta	34° 15′	„	68° 42′	„
Las Catitas	33° 10′	„	68° 03′	„
Puesto Gil	33° 07′	„	67° 57′	„
Capitán Montoya	34° 35′	„	68° 27′	„
Algarrobito	32° 53′	„	67° 18′	„
Nihuil	35° 05′	„	68° 41′	„
Los Molles (Infiernillo)	35° 10′	„	69° 47′	„
Santa Rosa	33° 15′	„	68° 08′	„
San Rafael	34° 37′	„	68° 20′	„
Chihuido	35° 40′	„	69° 35′	„
Los Terneros	34° 45′	„	68° 33′	„
Balde Las Carpas	32° 46′	„	68° 15′	„
Fortín Malargüe	35° 35′	„	69° 37′	„
Malargüe	35° 28′	„	69° 37′	„

Superfamilia **CERATOPHYLLOIDEA**

Familia **HYSTRICHOPSYLLIDAE**

Subfamilia **Ctenophthalminae**

Tribu NEOTYPHLOCERATINI

Género **NEOTYPHLOCERAS** Rothschild

Neotyphloceras crassispina hemisus Jordan

Neotyphloceras crassispina hemisus Jordan, 1936, Nov. Zool. *39* : 310. Jordán, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, 10 : 454.

Ex *Andinomys édax*, Argentina, Prov. de Catamarca, Otro Cerro. E. Budin colec.

Encontrada también sobre diversos huéspedes en las Provincias de Río Negro y Neuquén y en Potosí, Bolivia. Uno de los autores la ha coleccionado en Llampa, Perú, a 1400 m.s.n.m.

Familia **STEPHANOCIRCIDAE**

Subfamilia **Craneopsyllinae**

Tribu CRANEOPSYLLINI

Género **TIARAPSYLLA** Wagner

Tiarapsylla argentina Jordan

Tiarapsylla argentina Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 454.

Ex *Ctenomys mendocinus*, Argentina, Prov. de Mendoza, San Rafael, 1939, J. M. de la Barrera colec.

Género **CRANEOPSYLLA** Rothschild

Craneopsylla minerva wolffhuegeli (Rothschild)

Stephanocircus wolffhuegeli Rothschild, 1909, Ent. Mon. Mag. series 2, *20* : 8.

Ex *Didelphis crassicaudata*, Argentina, Prov. de Buenos Aires, El Porvenir, 1905, K. Wolffhügel colec.

Género **PLOCOPSYLLA** Jordan

Plocopsylla chiris (Jordan)

Craneopsylla wolffsohni, Jordan & Rothschild, 1914, Nov. Zool., *21* : 260.

Craneopsylla chiris Jordan, 1931, Nov. Zool., *36* : 313.

Plocopsylla chiris Smit, 1953, Bull. Brit. Mus. (Nat. Hist.) Entomol, *3* 197.

Ex *Phyllotis xanthopygus*, Argentina, Prov. de Río Negro, Pilcaniyeu, 1920, H. E. Box colec.

Familia **ISCHNOPSYLLIDAE**

Subfamilia **Ischnopsyllinae**

Género **STERNOPSYLLA** Jordan & Rothschild

Sternopsylla distincta distincta (Rothschild)

Ceratopsylla distinctus Rothschild, 1903, Nov. Zool., *10* : 325.

Paraguay, Villa Rica, 1900, W. Foster colec. Encontrada también en Brasil. Est. de Parana. Curitiba.

Familia **CERATOPHYLLIDAE**

Subfamilia **Ceratophyllinae**

Género **NOSOPSYLLUS** Jordan

Nosopsyllus londiniensis (Rothschild)

Ceratophyllus londiniensis Rothschild, 1903, Ent. Record. *15* : 64.

Especie de amplia distribución geográfica. Con su congénere *N. fasciatus* es parásito frecuente de los múridos domésticos. En los climas fríos reemplaza a *Xenopsylla cheopis* en su función transmisora de *Pasteurella pestis*, aunque sin su eficacia.

Superfamilia **RHOPALOPSYLLOIDEA**

Familia **RHOPALOPSYLLIDAE**

Subfamilia **Rhopalopsyllinae**

Tribu PARAPSYLLINI

Género **DYSMICUS** Jordan

Dysmicus barrerai (Jordan)

Parapsyllus barrerai Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 297.
Dysmicus barrerai Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 449.

Ex *Galea leucoblephara*, Las Casuarinas, P. de San Juan, J. M. de la Barrera colec. Encontrada en Mendoza sobre huéspedes di-

versos y especialmente en *Tympanoctomys barrerai*. En los nidos de este roedor suele ser muy abundante y llega a superar el 90 % de las pulgas presentes. Es especie francamente nidícola.

Dysmicus hapalus Jordan

Dysmicus hapalus Jordan, 1942. Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 449.

Ex *Phyllotis (Graomys) griseoflavus*. Santa Rosa, Mendoza, J. M. de la Barrera colec. Hallada después en el mismo huésped y en sus nidos.

Dysmicus ixanus Jordan

Dysmicus ixanus Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 452.

Ex *Microcavia australis*, San Rafael, P. de Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec. En la presente lista figura un solo ejemplar encontrado en nido de *Phyllotis (Graomys) griseoflavus*. Parece ser especie poco abundante.

Género **ECTINORUS** Jordan

Ectinorus onychius onychius (Jordan & Rothschild)

Parapsyllus onychius Jordan & Rothschild, 1923, Ectop., *1* : 352.

Ex *Ctenomys haigi*, Cholila, P. de Chubut, 1920, E. E. Box colec. En Mendoza se coleccionó un solo ejemplar sobre *Phyllotis darwini vaccarum*, pero al sud del lago Nahuel Huapi la hemos encontrado sobre huéspedes diversos.

Ectinorus polymerus Jordan

Ectinorus polymerus Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 436.

Ex *Tympanoctomys barrerae*, Las Catitas, P. de Mendoza, J. M. de la Barrera colec.

Tympanoctomys barrerae parece ser el huésped habitual.

Ectinorus setosicornis Jordan

Ectinorus setosicornis Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 440.

Ex *Lagidium viatorum*, Los Molles, Prov. de Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec.

El huésped habitual es la vizcacha de la sierra (Lagidium). Ejemplares capturados en 1959 estaban mucho menos densamente parasitados que los obtenidos en los mismos lugares y en la misma época en años anteriores.

Ectinorus trionyx Jordan

Ectinorus trionyx Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 430.

Ex *Microcavia australis*, Santa Rosa. Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera Colec.

Se encontró en *Microcavia*, pero el huésped habitual parece ser *Tympanoctomys*.

Género **PANALLIUS** Jordan

Panallius galeanus (Jordan)

Parapsyllus galeanus Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 294.
Panallius galaeanus Jordan, 1942, Eos, *18* : 12.

Ex *Galea leucoblephara*, Las Casuarinas, Prov. de San Juan, 1938, J. M. de la Barrera colec.

Preferentemente en *Cavidos*.

Género **ERITRANIS** Jordan

Eritranis andricus (Jordan)

Parapsyllus andricus Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 300.
Eritranis andricus Jordan, 1942, Eos, *18* : 12.

Ex *Galea leucoblephara*, Las Casuarinas, Prov. de San Juan, 1938, J. M. de la Barrera colec.

Parasita especialmente a *Microcavia* en cuyas madrigueras suele ser abundantísima. Sobre 147 pulgas de este origen 144 eran *E. andricus.* Si se aproxima la mano a la entrada de las galerías de *Microcavia*, las pulgas acuden desde la profundidad, atraídas por el posible alimento. Como esta especie es transmisora de *Pasteurella pestis* y pica al hombre, su abundancia en el suelo constituye un riesgo importante durante las epizootias.

Género **DELOSTICHUS** Jordan

Delostichus octomyos Jordan

Delostichus octomyos Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 427.

Ex *Octomys sp.*, Las Catitas, Prov. de Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec.

Delostichus talis (Jordan)

Parapsyllus talis Jordan, 1936, Nov. Zool., *39* : 305.

Delostichus talis, Jordan, 1942, Eos, *18* : 11.

Ex *Microcavia australis*, Fortin Uno, Prov. de Río Negro, 1934, J. M. de la Barrera y M. Riesel colec.

Es la pulga más frecuente en *Microcavia* (51,3 %). Pica al hombre. Transmite la peste y todo hace pensar que es el vector entre los *Cávidos* y, entre éstos, otros roedores y eventualmente el hombre.

Género **TETRAPSYLLUS** Jordan

Tetrapsyllus bleptus (Jordan & Rothschild)

Parapsyllus bleptus Jordan & Rothschild, 1923, Ectop., *1* : 368.

Tetrapsyllus bleptus Jordan, 1942, Eos, *18* : 10.

Ex *Reithrodon caurinus*, Otro Cerro, Prov. de Catamarca, 3.000 metros s. n. m. E. Budin colec.

Los ejemplares hasta ahora obtenidos provienen de zonas frías. Los nuestros del Infiernillo, San Rafael, 1.900 metros s. n. m.

Tribu RHOPALOPSYLLINI

Género **POLYGENIS** Jordan

Polygenis platensis cisandinus (Jordan)

Rhopalopsyllus platensis cisandinus Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 293.
Polygenis platensis cisandinus Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 416.

Ex *Microcavia australis*, Santa Rosa, Prov. de Mendoza, 1938, J. M. de la Barrera colec.

Eficaz transmisora de la peste. Encontrada sobre varios huéspedes, preferentemente sobre *Phyllotis (Graomys)* griseoflavus, especie considerada por sus hábitos, a la vez silvestres y domésticos, y por su ubicuismo, el vínculo pestígeno habitual entre la infección agreste y el hombre. *P. platensis cisandinus* representa el 68,4 % de las pulgas de *Phyllotis* y el 90 % en sus nidos.

Género **TIAMASTUS** Jordan

Tiamastus plesius Jordan

Tiamastus plesius Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 417.

Ex *Microcavia australis*, Malargüe, Prov. de Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec.

Tiamastus longinasus Jordan

Tiamastus longinasus Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 418.

Ex *Microcavia australis*, San Rafael, Prov. de Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec.

Tiamastus palpalis (Rothschild)

Rhopalopsyllus palpalis Rothschild, 1911, Ann. Sci. Nat., (9) *12* : 206.
Tiamastus palpalis Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 445.

Ex *Ctenomys brasiliensis*, Chaco de Santiago del Estero (sic) 1902, Mus. Hist. Nat. París.

Conocida hasta ahora como parásito de *Ctenomys*. Nuestros ejemplares provienen de *Conepatus*.

Familia **MALACOPSYLLIDAE**

Género **MALACOPSYLLA** Weyenbergh

Malacopsylla grossiventris (Weyenbergh)

Pulex grossiventris Weyenberg, 1879, Bol. Acad. Nac. Cien. Rep. Arg., *3* : 188.
Malacopsylla grossiventris, 1881, Periód. Zool., *3* : 270.

Ex *Dasypus minutus*, Argentina.

Pulga de los *Edentata*, que se encuentra también y a veces en gran número en otros mamíferos, especialmente en Carnívoros.

Género **PHTHIROPSYLLA** Wagner

Phthiropsylla agenoris (Rothschild)

Megapsylla grossiventris Baker, 1898, Jour. N. Y. Ent. Soc. *6* : 53.
Malacopsylla agenoris Rothschild, 1904, Nov. Zool., *11* : 66.
Phthiropsylla agenoris Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 454.

Ex *Dasypus sp.* Cruz del Eje, Prov. de Córdoba, 1921, P. O. Simons colec.

Menos abundante que la especie anterior. En Mendoza parasita los mismos huéspedes.

Superfamilia **PULICOIDEA**

Familia **PULICIDAE**

Subfamilia **Pulicinae**

Tribu PULICINI

Género **PULEX**

Pulex irritans Linnaeus

Pulex irritans Linnaeus, 1758, Syst. Nat., 10 ed. 614.

Es la pulga cosmopolita del hombre, pero se encuentra también, curiosamente, sobre animales silvestres sin vinculación doméstica

alguna y suele aparecer como parásito típico de algunos *(Lagostomus)*. Jordan y luego Smit, nos han manifestado sus dudas respecto de la homogeneidad de la especie, proyectándose actualmente una revisión del género en el British Museum.

Los ejemplares de nuestros últimos envíos fueron reconocidos como especie nueva por Smit. Con esa designación figuran en la presente lista.

Subfamilia **TUNGINAE**

Género **HECTOPSYLLA** Frauenfeld

Hectopsylla broscus Jordan & Rothschild

Hectopsylla broscus Jordan & Rothschild, 1906, Thomps. Yates & Johnst. Lab. Repts., 7 : 59.

Ex *Conepatus humboldti*, Pampa Central, Argentina, C. Berg colec.

Hectopsylla coniger Jordan & Rothschild

Hectopsylla coniger Jordan & Rothschild, 1906, Thomp. Yates & Johnst Lab. Repts., 7: 59.

Ex *Conepatus arequipae*, Pampa Ollega, Bolivia, S. P. O. Simons colec.

Hectopsylla cypha Jordan

Hectopsylla cypha Jordan, 1942, Rev. Inst. Bact. Carlos Malbrán, *10* : 406.

Ex *Microcavia australis*, San Rafael, Mendoza, 1939, J. M. de la Barrera colec.

Hectopsylla gemina Jordan

Hectopsylla gemina Jordan, 1939, Nov. Zool., *41* : 292.

Ex *Microcavia australis*, Fortin Uno, Prov. de Río Negro, 1937, J. M. de la Barrera colec.

Parasita varias especies de mamíferos. Representa el 22,6 % de la fauna púlica de *Microcavia*. Es la *Hectopsylla* más numerosa en la presente colección.

Hectopsylla stomis Jordan

Hectopsylla stomis Jordan, 1925, Nov. Zool., *32* : 96.

Ex *pajaros*, Cañada Mariano, Prov. de Buenos Aires, 1912, Miss Runacles colec.

DISTRIBUCION DE LAS PULGAS EN LOS HUESPEDES

Microcavia australis australis (Geoffroy y D'Orbigny).

	M	H	T	
Tiarapsylla argentina	1	2	3	
Craneopsylla minerva wolffh.	—	2	2	
Dysmicus barrerai	27	58	85	5,4 %
Ectinorus trionyx	2	3	5	
Ectinorus setosicornis	1	—	1	
Panallius galeanus	24	45	69	4,4 %
Eritranis andricus	20	31	51	3,2 %
Delostichus talis	404	397	801	51,3 %
Delostichus octomyos	—	1	1	
Polygenis platensis cisandinus	37	60	97	6,2 %
Phthtiropsylla agenoris	1	1	2	
Malacopsylla grossiventris	2	4	6	
Pulex sp.	3	2	5	
Tiamastus plesius	—	1	1	
Hectopsylla coniger	9	36	45	2,8 %
Hectopsylla cypha	2	27	29	
Hectopsylla gemina	60	294	354	22,6 %
Hectopsylla stomis	5	5	5	

Cuevas de *Microcavia australis australis* (Geoffroy y D'Orbigny).

Eritranis andricus	41	103	144	97,9 %
Dysmicus barrerai	—	1	1	
Delostichus talis	—	2	2	

Dolichotis patagonum patagonum (Zimmermann).

Delostichus octomyos	—	1	1
Delostichus talis	—	1	1
Phthiropsylla agenoris	—	1	1
Pulex sp.	6	7	13

Mus musculus

	M	H	T	
Nosopsyllus londiniensis	4	12	16	

Rattus rattus alexandrinus

Delostichus talis	1	1	2	

Phyllotis (Graomys) griseoflavus griseoflavus (Waterhouse).

Neothyphloceras crassispina hemisus	—	1	1	
Craneopsylla minerva wolffhuegeli	5	8	13	8,1 %
Dysmicus barrerai	—	1	1	
Dysmicus hapalus	10	9	19	11.9 %
Eritranis andricus	4	3	7	
Delostichus octomyos	1	—	1	
Delostichus talis	1	—	1	
Polygenis platensis cisandinus	37	72	109	68.4 %
Pulex sp.	—	1	1	
Hectopsylla cypha	2	5	7	

Nidos de *Phyllotis (Graomys) griseoflavus griseoflavus* (Waterhouse).

Dysmicus barrerai	—	1	1	
Dysmicus hapalus	1	1	2	
Dysmicus ixanus	—	1	1	
Polygenis platensis cisandinus	11	26	37	90,2 %

Ctenomys mendocinus mendocinus Philippi

Tiarapsylla argentina	7	21	28	90,3 %
Polygenis platensis cisandinus	1	1	2	
Tiamastus longinasus	—	1	1	

Canis familiaris

Malacopsylla grossiventris	6	20	26	78,7 %
Phthiropsylla agenoris	—	2	2	
Pulex sp.	2	3	5	
Hectopsylla gemina	—	1	1	

Galea musteloides leucoblephara (Burmeister)

Panallius galeanus	1	2	3	
Delostichus talis	1	1	2	
Polygenis platensis cisandinus	1	1	2	
Hectopsylla gemina	—	2	2	

Chaetophractus villosus (Desmarest)

	M	H	T	
Phthiropsylla agenoris	14	34	48	

Dasypus hibridus (Desmarest)

	M	H	T	
Malacopsylla grossiventris	4	3	7	

Zaedius pichy caurinus Thomas

	M	H	T	
Phthiropsylla agenoris	—	2	2	

Conepatus castaneus proteus Thomas

	M	H	T	
Panallius galeanus	2	4	6	
Eritranis andricus	11	—	11	
Delostichus talis	7	2	9	
Tiamastus palpalis	5	4	9	
Phthiropsylla agenoris	—	1	1	
Malacopsylla grossiventris	3	5	8	
Pulex sp.	13	14	27	
Hectopsylla broscus	1	1	2	

Dusicyon griseus gracilis (Burmeister)

	M	H	T	
Eritranis andricus	1	—	1	
Tiamastus palpalis	1	3	4	
Malacopsylla grossiventris	290	276	566	81,3 %
Phthiropsylla agenoris	2	2	4	
Pulex sp.	44	77	121	17,6 %

Lagostomus maximus maximus (Desmarest)

	M	H	T	
Panallius galeanus	—	2	2	
Pulex sp.	169	284	453	77,7 %
Hectopsylla gemina	—	1	1	
Hectopsylla stomis	7	114	121	20,7 %

Myotis sp.

	M	H	T	
Sternopsylla distinctus	1	1	1	

Tympanoctomys barrerae (Lawrence)

	M	H	T	
Dysmicus barrerai	3	2	5	
Ectinorus polymerus	3	1	4	
Ectinorus trionyx	3	1	4	
Hectopsylla coniger	—	3	3	
Hectopsylla cypha	—	13	13	

Nido de *Tympanoctomys barrerae*

	M	H	T	
Dysmicus barrerai	82	84	166	91,7 %
Ectinorus polymerus	6	1	7	
Ectinorus trionyx	3	1	4	
Delostichus octomyos	2	—	2	
Delostichus talis	—	2	2	

Cueva de *Speotito cunicularia*

Malacopsylla grossiventris	2	2	4	
Phthiropsylla agenoris	—	1	1	

Lagidium viscaccia pallipes (Bennett)

Ectinorus setosicornis	70	72	142	99,1 %
Ectinorus polymerus	—	1	1	

Phyllotis darwini vaccarum

Neothyphloceras crassispina hemisus	6	49	55	88,7 %
Plocopsylla chiris	—	3	3	
Ectinorus onychius onychius	—	1	1	
Tetrapsyllus bleptus	2	1	3	

SINONIMIA DE HUESPEDES

Didelphis crassicaudata	*Lutreolina crassicaudata*
Phyllotis xanthopygus	*Phyllotis darwini xanthopygus*
Andinomys edax	*Andinomys edax lineicaudatus*
Galea leucoblephara	*Galea musteloides leucoblephara*
Ctenomys haigi	*Ctenomys mendocinus haigi*
Lagidium viatorum	*Lagidium viscaccia pallipes*
Reithrodon caurinus	*Reithrodon physodes caurinus*
Conepatus arequipae	*Conepatus rex rex*

	Microcavia a. australis	Cueva de *Micr. austr. austr.*	*Dolichotis patagonum pat.*	*Mus musculus*	*Phyllotis griseo. griseof.*	Nidos de *Phylloti g. g.*	*Rattus rattus alexandr.*	*Canis familiaris*	*Ctenomys mendocinus mend.*	*Galea musteloides leucob.*	*Chaetophractus villosus*	*Dasypus hibridus*	*Zaedius pichy caurinus*	*Conepatus castaneus prot.*	*Dusicyon griseus gracilis*	*Lagostomus maximus maxim.*	*Myotis* sp.	Nido de *Tympanoctomys b.*	*Tympanoctomys barrerae*	Cueva de *Speotito cunicl.*	*Lagidium viscaccia pallip*	*Phyllotis darwini vaccar.*
Neotyphloceras cras. hemisus					+																	+
Tiarapsylla argentina	+				+				+													
Craneopsylla m. wolffhuegeli	+																					
Plocopsylla chiris																						+
Sternopsylla d. distincta																	+					
Nosopsyllus londiniensis				+																		
Dysmicus barrerai	+	+			+	+												+	+			
Dysmicus hapalus					+	+																
Dysmicus ixanus						+																
Ectinorus onychius onychius																						
Ectinorus polymerus																						+
Ectinorus setosicornis	+																	+	+		+	
Ectinorus trionyx	+																	+	+		+	
Panallius galeanus	+									+				+		+						
Eritranis andricus	+	+			+									+	+							
Delostichus octomyos	+		+		+																	
Delostichus talis	+	+	+		+		+			+				+				+				
Tetrapsyllus bleptus																		+				
Polygenis platensis cisand.	+				+	+			+	+												+
Tiamastus longinasus									+													
Tiamastus palpalis														+	+							
Tiamastus plesius																						
Malacopsylla grossiventris	+							+				+	+	+	+					+		
Phthiropsylla agenoris	+		+					+			+			+	+					+		
Pulex sp.	+		+		+			+						+	+	+						
Hectopsylla broscus														+								
Hectopsylla coniger	+																		+			
Hectopsylla cypha	+				+														+			
Hectopsylla gemina	+							+								+						
Hectopsylla stomys	+															+						

BIBLIOGRAFIA

Broglie, Louis de: "*Introduction a la Nouvelle Theorie des Particules de M. Jean-Pierre Vigier et ses Collaborateurs*" (págs. 108). (Gauthier-Villars et Cie, Ed.). París, *1961*.

Como bien lo manifiesta el autor en el prefacio la finalidad de la presente publicación es exponer la nueva teoría de las partículas desarrolladas recientemente por J. P. Vigier y por un grupo de investigadores, que han trabajado con él, tales como: Takabayasi Halbwachs, Hillion y Lochak.

El descubrimiento de un gran número de partículas nuevas hace necesario ensayar una clasificación racional e intentar una síntesis. Muchas tentativas teóricas se han hecho para interpretar todo el caudal reinante en este aspecto fundamental, pero no parece llegar a concepciones muy claras. Por tales motivos Vigier y sus colaboradores han abordado el problema en forma muy concreta y sus ideas —según Broglie— serán fecundas con el correr del tiempo.

En la introducci6ón se hace una reseña sobre los: "*Sucesivos descubrimientos de las partículas fundamentales*".

El capítulo I, trata sobre: "*Las partículas fundamentales y sus interacciones. La fórmula de Gell-Mann*".

El capítulo II, se refiere a: "*El Spin y la teoría de Dirac. Centro de materia y centro de masa*".

En el capítulo III, se desarrolla: "*La teoría general de las partículas a Spin. Métodos de fusión*".

En el capítulo IV, se expone: "*La nueva teoría de las partículas de Vigier y sus colaboradores*".

Finalmente en el capítulo V, se describe: "*La teoría de la doble solución, el medio subquántico y el problema de la masa*".

Cierra la monografía una escueta lista bibliográfica concerniente estrictamente a la cuestión tratada. — *Aldo R. J. Paoli.*

Francon, M.: "*Diffraction. Coherence en Optique*" (pp. 119). (Gauthier-Villars Ed.). París, *1964*.

El profesor Francon de la Facultad de Ciencias y del Instituto de Optica de París, reunió en apretada síntesis, las lecciones que integran el curso de: *Fenómenos de difracción al infinito*, y que dicta en la citada Universidad.

La obra consta de VII capítulos, cuyos títulos son: El principio de Huygens y Los fenómenos de difracción de una fuente puntual monocromática.

—Difracción al infinito por una abertura de forma simple.
—La transformación de Fourier.
—Difracción al infinito por varias aberturas.
—Fuentes y objetos luminosos. Coherencia.
—Fenómenos de difracción en los instrumentos de óptica perfectos.
—Fenómenos de difracción en los Instrumentos de óptica reales.

En ella no se encuentran citas ni referencia alguna, tampoco índices, a excepción del que corresponde al orden de las capítulos referidos, esto se justifica pues, como ya hemos dicho es solamente un curso especializado. Será de mucha utilidad para los ópticos experimentales, constructores de instrumentos, físicos experimentales, químicos especializados en análisis instrumental, astrónomos y para todos aquellos que se orientan en los variados problemas que presenta la fotografía científica, y en especial para los espectrografistas. — *Aldo R. J. Paoli.*

DAUDEL, RAYMOND: "*Structure electronique des molecules*" (273 pp.). (Traité de Physique Theorique et de Physique Mathematique, XIV). (Gauthier-Villars et Cie). París, *1962.*

El autor del libro de referencia es el doctor Raymond Daudel, profesor en la Sorbona y Director del Centro de Mecánica Ondulatoria Aplicada del C.N. R.S. de Francia. Corresponde al volumen XIV, del total que suman, hasta el presente: XV, de la colección compilada por *Jean-Louis Destouches* sobre: física teórica y matemática.

Como bien lo especifica el profesor Daudel en el prólogo, esta obra se basa en el desarrollo de las clases ofrecidas por él, en el tercer ciclo de física teórica molecular dictadas en la Sorbona. En realidad constituye una introducción al estudio de la "Estructura electrónica de las moléculas" y también de sus propiedades, limitándose al examen de las propiedades de una molécula aislada en ausencia de todo campo exterior. No se tratan en esta monografía ni el espectro infrarrojo ni tampoco el espectro hertziano, pues se resume en rigor a los fenómenos ligados al *movimiento* de los electrones en el campo de los *núcleos* supuestos *fijos.*

Consta de 11 capítulos y la bibliografía de cada uno de ellos se coteja al pie de página de manera de que la lectura resulte más cómoda.

El primer capítulo, trata sobre: *Sistemas a un electrón:* molécula-ión hidrógeno. *Diversos tipos de orbitales moleculares.*

El segundo capítulo: *Sistemas a dos electrones:* átomo de helio y molécula de hidrógeno; interacción entre electrones.

El capítulo tercero se refiere a: *Moléculas diatómicas.*

El capítulo cuarto se titula: *Algunos problemas generales concernientes a la estructura de las moléculas poliatómicas.*

El capítulo cinco sobre: *Moléculas conteniendo 'centros" y enlaces simples.*

El capítulo sexto: *Pequeñas moléculas formadas por enlaces simples y electrones no divididos.*

El capítulo séptimo: *La molécula de etileno.*

El capítulo octavo trata sobre: *Los hidrocarburos puramente conjugados tratados con ayuda de los métodos "sencillos".*

El capítulo noveno corresponde a: *Los hidrocarburos puramente conjugados tratados con la ayuda de los métodos "elaborados".*

El capítulo décimo trata sobre: *"Las moléculas conjugadas.* Y finalmente el captulo undécimo se refiere a: *Algunas moléculas de interés bioquímico.* Cierra el libro un índice de autores y de materias.

Diremos que la presentación tipográfica es excelente. El estilo tan didáctico de la escuela francesa tiene en el profesor Daudel un fiel exponente, y en el curso de las líneas de este volumen que comentamos, manifiesta una claridad y consición tal, que los capítulos un poco más intrincados los simplifica enormemente. Los físico-químicos, los químicos, los bioquímicos, fisiólogos, farmacólogos y analistas encontrarán en él una guía de gran valor. — *Aldo Renato Julio Paoli.*

SOUCHAY, P.: *"Chimie generale - Thermodynamique chimique"* (Masson et Cie, Ed.) (pp. 427). París, *1961.*

La presente obra corresponde a un excelente libro de texto para complementar la enseñanza superior de la físico-química.

Se divide en 5 partes: la primera titulada: *Nociones fundamentales de termodinámica,* comprende, 6 capítulos, que son: nociones preliminares, primer principio, y aplicaciones, segundo principio y aplicaciones; energía utilizable y energía libre; propiedades molares parciales y reglas de fases; sistemas unarios monovariantes.

La segunda parte: *Soluciones y equilibrios físicos,* integrada por los capítulos: VII, Comportamiento general de la soluciones; VIII: las soluciones no ideales; IX: binarios sin fase sólida; X: binarios líquido-sólido; XI, ternarios sin fase sólida; XII: ternarios líquido-sólido.

La tercera parte trata sobre: *Equilibrios químicos;* los capítulos son: XIII: generalidades; XIV: constante de equilibrio; XV: variación de las constantes de equilibrio homogéneos; XVI: equilibrios heterogéneos.

La cuarta parte, *Electroqumica:* cap. XVII, generalidades sobre la disociación de los electrolitos; cap. XVIII, consecuencias de la disociación iónica; cap. XIX, conductividad de los electrolitos; cap. XX, potenciales de electrodos: pilas; cap. XXI, aplicaciones de las medidas de fuerza electromotrices; cap. XXIII, ácidos y bases; cap. XXIII, titulación redox y por precipitación; cap. XXIV, complementos sobre la actividad; cap. XXV, complementos: los complejos; cap. XXVI, complementos: polarización electroqumica.

La quinta parte, y con ella se cierra el libro que comentamos, corresponde a los: *Fenómenos de superficie* y la constituyen los capítulos: XXVII, tensión superficial de las superficies; cap. XXVIII, estado coloidal; cap. XXIX, fenómenos eléctricos de las interfases sólido-líquidas; cap. XXX, propiedades eléctricas de los coloides.

Finalmente se encuentra un índice alfabético de materias. La presentación tipográfica es inmejorable. Podemos afirmar que los químicos, ingenieros-químicos, bioquímicos, químicos industriales, analistas, fisiólogos y en especial los estudiantes avanzados de química tendrán una magnífica guía de estudio especializado. — *Aldo R. J. Paoli.*

VISCONTI, A.: "*Theorie Quantique des Champs*". Tome I - Formalisme Hamiltonien - Champs libres. pp. 229. (Gauthier-Villars et Cie Ed.). París, *1961.*

El trabajo de Visconti, tomo XIV del *Tratado de Física Teórica* y *de Física Matemática,* dirigido por Jan Louis Destouches, corresponde a un curso para postgraduados.

Se encuentra integrada por dos tomos con un total de 11 capítulos, el que comentamos es el tomo primero constituido por 6 capítulos, que son:

1. Nociones generales.
2. Los esquemas cuanticos.
3. Los observables fundamentales de un campo.
4. Ecuaciones de ondas lineares e invariantes de primer orden.
5. Cuantificación de las ecuaciones de campo lineares a coeficientes constantes.
6. Cuantificación de las ecuaciones de ondas lineares a coeficientes constantes. Ejemplos.



La presente edición se encuentra con doce errores tipográficos, los que se aclaran en Fe de erratas. — *Aldo R. J. Paoli.*

Correo Argentino Central «B»	Franqueo pagado Concesión N° 1186
	Tarifa reducida Concesión N° 6247